

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Ympäristötekniikka

Tutkintotyö

Marja-Liisa Laaksonen

KIINTEÄN NÄYTTEEN HIILIPITOISUUDEN MÄÄRITTÄMINEN

Työn ohjaaja
Työn teettäjä
Tampere 2006

Lehtori Eeva-Liisa Viskari
Tampereen ammattikorkeakoulu, Metsä-, prosessi- ja tekstiiliosasto

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU

Kemiantekniikka

Ympäristötekniikka

Laaksonen Marja-Liisa

Tutkintotyö

Työn ohjaaja

Työn teettäjä

Toukokuu 2006

Hakusanat

Kiinteän näytteen hiilipitoisuuden määrittäminen

56 sivua, 2 liitettä

Lehtori Eeva-Liisa Viskari

Tampereen ammattikorkeakoulu, Metsä-, prosessi- ja tekstiiliosasto

kokonaishiili, kiinteä näyte, TC, IC, analyysi

TIIVISTELMÄ

Tässä tutkintotyössä testattiin Tampereen ammattikorkeakoulun, kemian ja ympäristölaboratorion TOC V-5000A laitteeseen liitettyä, uutta kiinteän näytteen kokonaishiilipitoisuuden (TC) analysaattoria ja tutkittiin komposti- ja savimaanäytteiden kokonais- ja epäorgaanisen hiilen pitoisuuksia ja samalla tehtiin laitteistolle ja ohjelmistolle käyttöohjeet

Tutkintotyön tavoite oli saada määritettyä kokonaisorgaanisen hiilen, TC, pitoisuustaso kompostinäytteestä. Näytteenä käytettiin ilmakeivattua kompostinäytettä. Näytteet säilytettiin kuivana huonelämpötilassa, laboratoriossa. Ilmakeivattu näyte käsiteltiin laitevalmistajan ohjeistuksen mukaan ensin survimella huhmareessa kun isot partikkelit oli poistettu. Sen jälkeen seulottiin seulasarjan läpi ja käytettiin alle 125µm raekokoa olevat näytteet testeissä.

Analyysi perustuu siihen, että näyte poltetaan laitteessa 900° asteessa ja ei-dispersiivinen (ei-valoa hajottava) infrapuna-detektori mittaa syntyvän hiilidioksidin ja valmis ohjelma laskee hiilipitoisuuden prosentteina. Haihtuvia hiiliyhdisteitä ei tässä testauksessa otettu huomioon.

Kompostinäytteen kokonaishiilipitoisuus oli keskimäärin 34,5 % vaihtelun ollessa 1,1 % näytemäärän pienuudesta huolimatta. Savimaalla epäorgaanisen hiilen ei onnistunut määrittäminen. Se vaatii vielä lisäselvityksiä mm. sisäisen standardin lisäämisellä näyteajoon. Testasin kuitenkin kokonaisorgaanisen hiilen määrän savimaanäytteestä ja se oli 3 %. Laitteen mittaussominaisuudet olivat hyvät ja luotettavat, sen käyttö helppoa, ja se soveltuu hyvin oppilastyöhön.

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikka, Ympäristötekniikka
Marja-Liisa Laaksonen

TUTKINTOTYÖ

TAMPERE POLYTECHNIC

Chemical Engineering

Environmental Engineering

Laaksonen Marja-Liisa

Final Thesis

Commissioned by Supervisor

Determination of total organic carbon from solid sample.

56 pages, 2 appendices

Senior lecturer Eeva-Liisa Viskari

Tampere polytechnic

May 2006

Keywords

total carbon, solid sample, TC, IC, analysis.

ABSTRACT

The subject of my thesis work was to test out how to use the new equipment which has append to Chemistry and Environmental laboratories to measure Total Carbon and Inorganic Carbon amount of Solid Samples (TOC SSM-5000A Solid Sample Combustion Unit for TOC-V Series, Total Carbon Analyzers, Shimadzu, Kyoto, Japan). Analyzer is suitable for solid sample, such as soil.

Supplier's Manual did not include any software instructions so those I do by myself with one day user training day when we have the introduction to SSM-module. I do by myself the testing and suitability studies in different ranges and parameters.

The target of the thesis work was to measure the total carbon amount, TC, of the compost sample. I made experiments with the air-dried compost sample to measure organic carbon. The air-dried compost sample was treated by the instructions of the TOC-SSM Manual first by mortar and then thru the sieve-series until to 125 μm particle size. The volatile carbon compounds were not taking into account.

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	1
ABSTRACT	2
SISÄLLYSLUETTELO	3
1 JOHDANTO	6
2 ARTIKKELEITA	6
2 TEORIAA	9
2.1 TC-hiili	9
2.2 IC-hiili	10
2.3 TOC-hiili	10
2.4 Laitteen kuvaus	10
2.5 Laitteisto	11
2.6 Teknisiä tietoja laitteistosta /1, s. 128/	15
2.7 Polttolaivat	16
3 MENETELMÄT	17
3.1 Näytteet ja niiden käsittelyyn liittyvät asiat	18
3.1.1 Näytteen määrittely	18
3.1.2. Näytteen esikäsittelyyn tarvittava välineistö	19
3.1.3 Näytteen kuivaus	20
3.1.4 Näytteen otto ja seulonta	21
3.2 Näytteen apuaineet	22
3.3 Kiteisten näytteiden analysointi	23
3.4.1 Standardi	23
3.4.2 Apuaineet	24
3.4.4 Polttolämpötila	24
3.5 Laitteen jäähdytys määritysten jälkeen	25
3.6 Polttolaivojen puhdistus	25
3.7 IC-analyysin suoritus	25
3.7.1 IC-reaktiohappo märkäpolttoon /1 s.20/	25
3.7.2 IC-analyysiin sopimattomia näytteitä /1 s17/	26
3.7.3 IC-määritykset karbonaateista /1 s18/	27
3.7.4 Näytteiden kostutus IC-määrityksissä	28
3.8 Nestenäytteet	28
3.9 Kalibrointi ja standardit	29
3.10 Kalibrointiaineet /1 s. 21/	30
3.11 Nollanäytteen analyysi	30
3.12 Ajosuoritusten valmistelu ja teko	31
3.13 Näytteen panostaminen polttolaivaan	31
3.14 Polttolaivan asettaminen näytekuljettimelle	33
4 TULOKSET	35
4.1 TC-määritykset	35
4.1.1 Hiilen määrä	35
4.1.2 Tulokset testiajoista kompostinäytteellä	35
4.2 IC-määritykset	46
4.2.1 Tulokset TOC SSM - IC -testiajoista savimaanäytteellä, 1 ajokerta	47
5. YHTEENVETO	47
5.1 Hiilipitoisuuden määritykset	47
5.2 Muut kiinteät näytteet	49
5.3 Laitteen käytön arviointi oppilastyössä	49
5.4 Mitä jatkossa	50

6 LÄHDELUETTELO.....	51
7 LIITTEET	53

M	Moolimassa (g mol^{-1})
TC	Hiilen kokonaismäärä (Total Carbon). Kaikki hiili, jota on osasissa tai yhdisteinä $\text{TC}=\text{TIC}+\text{TOC}$ kaikki kiinteänä
TOC	Se hiilen määrä, joka on kemiallisesti sidottu orgaaniseen aineeseen (Total Organic Carbon)
SSM	Kiinteän aineen mittaussyksikkö (Solid Sample Module)
NDIR	Infrapunadetektor (Non Dispersive Infrared Detector)
CNV	Osoittaa tuloksen seuraavasta laskusta:

$$\frac{\text{area of nth measurement} * \text{weight(volume) of standard in nth measurement}}{\text{weight (volume) of standard in first measurement}}$$

OC	Orgaaninen hiili (Organic Carbon)
IC	Epäorgaaninen hiili (Inorganic Carbon)
TIC	Kaikki hiili kaikissa osasissa ja yhdisteissä ($\text{TC}=\text{TIC}+\text{TO}$), (Total Inorganic Carbon. All Inorganic Carbon)
TO	Kokonaishiili. Kaikki hiili kaikista orgaanisen hiilen lähteistä, joka on kovalenttisesti sitoutunut. ($\text{TOC}=\text{DOC}+\text{POC}$ or $\text{TOC}=\text{NPOC} + \text{VOC}$), (Total Carbon. All Carbon from all organic sources covalently bond)
DOC	Liennut orgaaninen hiili. Kaikki orgaaniset lajit, jotka liukenevat tai läpäisevät suodattimen ($\text{DOC} = \text{VOC} + \text{NPDOC}$), (Dissolved Organic Carbon. All organic species that are soluble or pass through a filter)
POC	Pölyävä orgaaninen hiili. Niukkaliukoinen orgaaninen hiili. Monet tekijät käyttävät POC ja VOC toisiaan vastaavina (Particulate Organic Carbon. OC released by sparging. Many authors use POC and VOC interchanging)
NPOC	Non-Purgeable Organic Carbon. Not removed by sparging ($\text{NPOC} = \text{NPDOC} + \text{POC}$)
NVOC	Ei haihtuva orgaaninen hiili (Non-Volatile Organic Carbon.)
NPDOC	Non-Purgeable Dissolved Organic Carbon
NVDOC	Ei haihtuva, liennut orgaaninen hiili. Non-Volatile Dissolved Organic Carbon
VOC	Haihtuva orgaaninen hiili (Volatile Organic Carbon)
AROC	Happokäsittelyllä poistuva orgaaninen hiili (Acid Released Organic Carbon), OC released by acid treatment.
ASOC	Voi hävitä erotuksen aikana käytettäessä happoa noin 45 % asti kalsiumkarbonaatin pitoisuudesta näytteessä (Can get lost during separation of spent acid up to 45% roughly with the percentage of CaCO_3 in the sample)
AIOC	Happoon liukenematon orgaaninen hiili (Acid Insoluble Organic Carbon $\text{TOC} = \text{AIOC} + \text{ASOC}$)
OXC	Helposti hapettava orgaaninen hiili, ei stabiloituna. Oxidizable Carbon. Easily oxidizable OC, not stabilized in organic-mineral complex.
SOM	Maaperän orgaaninen aines. Orgaaniset materiaalit, jotka seuraavat maa-aineksen mukana 2mm seulakoon läpi. Soil Organic matter. Organic materials that accompany soil particles through a 2mm sieve.

Tampereen ammattikorkeakoulun kemian ja ympäristötekniikan laboratorioihin hankittiin uusi lisälaite Shimadzun TOC 5000A -analysaattoriin, jolla määritetään nestemäisten aineiden kokonaishiilipitoisuutta. Lisälaite on TOC SSM, Solid Sample Module. Laitteella saadaan tutkittua kiinteästä näytteestä ja myös paljon kiintoainesta sisältävästä nestenäytteestä ja sedimenteistä orgaanisen (TC) sekä epäorgaanisen (IC) hiilen (karbonaattien) pitoisuutta. (Molempia laitteita voidaan ohjelmoida samalla tietokoneella valiten joko nestelaitteisto tai kiinteän aineen polttolaitteisto).

Tämän työn tarkoitus on testata laitteiston toimivuus ja sopivuus kompostinäytteelle TC ja savimaalle IC analyysit ja arvioida sen soveltuvuus opiskelijakäyttöön, sekä selvittää näytteiden TC- ja IC-pitoisuuksien tasoja jatkotutkimuksia varten.

Syy, miksi valittiin kompostinäyte, oli että laboratoriotunneilla valmistetaan komposti ja seurataan kompostin kehittymistä. Kompostiprosessin hallinta ei ole helppoa. Kompostin energiapitoisimmat raaka-aineet ovat hiili-typpeyhdisteitä ja hiiltä tuovat kuivat kasviperäiset ainekset.

Laitteen ohjeet olivat englanninkieliset. Käänsin ne ensin suomen kielelle ja testasin laitteen ja ohjelmien mahdollisuudet kompostinäytteellä. Laitteen mahdollisuus epäorgaanisen hiilen määrittämiseen kiinnosti myös, ja tein IC-poltoissa kokeita savimaalla.

2 TC MÄÄRITTÄMISESTÄ

Tätä tutkintotyötä tehdessäni kävin läpi useita artikkeleita ja etsin kirjoja, joissa olisi TOC-määrittämisestä tietoa, lähinnä IC-mittauksista. IC-mittauksista ja yleensä

kiinteään aineen hiilipitoisuusmäärittäystä, ainakin TOC:lla löytyi hyvin niukasti, tuskin lainkaan. Löysin muutaman mielenkiintoisen ja haluan ne tässä referoida:

1) *Bisutti, I., Hilke, I. and Raessle, M.I.*; **Determination of total organic carbon – an overview of current methods**

Abstrakti:

Tässä artikkelissa on kerätty kaikki tärkeimmät vallitsevat TOC - hiilenmäärittämenetelmät kiinteästä näytteestä: kemiallinen hapetus, poltto, märkäpoltto hapolla ja tuhkaus. Artikkelissa keskustellaan etujen ja ongelmienkin esiintulosta analyysin aikana. Lisäksi artikkelissa annetaan lisäselvitystä määrittästekniikoissa, haihtuvien hiiliyhdisteiden tuomien hankaluuksien ehkäisemiseksi. Lisäksi siinä kerätty suppea arvio kirjallisuudesta, joka kattaa 60 raporttia analyttisine parametreineen /5/.

2) *Baeurle, G.* Shimadzu Deutschland GmbH, Duisburg; **TOC determination in sludge**. TOC 4.

Artikkeli saatavissa:

<http://www.shimadzu.com/apps/appnotes/app54.pdf>

Abstrakti:

Baeurle tutki öljyjäännöksiä polttolaivan ollessa peitettynä alumiinifoliolla. Hän myös vertaili näyttekoon merkitystä tuloksiin ja saatu hyviä tuloksia. Artikkelissa kerrotaan myös muiden laitteiden ongelmista määritettäessä orgaanista hiiltä, laitteiden elektronisten osien aiheuttamien virheiden vuoksi. Tässä tutkimuksessa käytettiin näytteen peittoon keraamista kuitua laitetoimittajan suositusten mukaan, mutta artikkelista käy ilmi muitakin mahdollisuuksia, millä suojataan laitteen sisäosia ja myös pitämään koko näyte polton aikana polttolaivassa. Artikkelissa kerrotaan, että Shimadzun TOC-laitteiston mittauskvyn herkkyystaso on korkea, eikä häiriöitä muista komponenteista juuri tule. Artikkelin tutkimuksessa nähdään myös, millä glukoosimäärillä kalibrointia on suoritettu. Myös IC-määrittäyksestä on mainittu.

Samassa www-osoitteessa on myös artikkeli kiinteän aineen TOC-määrittämisestä, kerrotaan apuaineen käytöstä TC-mittauksessa ja pienen IC-hiilen pitoisuuden omaavan näytteen analysoinnista apuaineen avulla. Laitevalmistajan artikkelin tutkimuksessa verrataan kahta eri menetelmää, suoraa ja ”differentssi”-menetelmää. Artikkelin tutkimuksessa suositellaan käytettäväksi apuaineena vanadiumoksidia (V_2O_5), jotta kaikki karbonaattien sisältämä hiili saadaan tuloksiin /6/.

3) *Dang, T.M.L, Horn, Bäurle, G.; Determination of the Total Organic Carbon (TOC) in Solid Samples.* TOC 2.

Artikkeli saatavissa:

<http://www.shimadzu.com/apps/appsform2.cfm?product=TOC>

Abstrakti:

Artikkelissa on käsitelty kahta eri menetelmää TOC-hiilen mittaukseen: suoraa ja differentssi-menetelmää. Suora menetelmä on yleinen vesipitoisille näytteille. Eroavuusmenetelmässä on TC- ja IC-hiilipitoisuuksien ero laskettu, jolloin saadaan TOC- hiili. Tämä on tehty kiinteille näytteille. Varsinainen artikkelin anti on selostus apuaineen käytöstä TC-mittauksissa, joka artikkelin tutkimuksessa on vanadiumpentoksidia, V_2O_5 , määritettäessä kiinteää ainetta, joka tutkimuksessa on bariumkarbonaatti, $BaCO_3$. Myös matalan IC-hiilipitoisuuden omaavista näytteistä apuaineen lisäystä on testattu. Tuloksena tutkimuksissa selvitetään, että apuaineen käytöllä päästään alemmassa polttolämpötilassa kuin yleensä karbonaatit tarvitsevat /7/.

4) *Rust, T., Tanimoto, J.; Elemental Analyses of Carbon and Nitrogen for Solid Samples, Preparation of Solid Samples.*

Artikkeli/ohjeistus on liitteenä:

Tässä artikkelissa annetaan hyviä ohjeita kiinteän näytteen käsittelyyn, ja ohje on helppo käyttää. Märkäpoltosta TC-hiilen määrittämisessä annetaan ohje. Siinä käytetään tina-astiaa näytteelle.

2 TC-MÄÄRITYKSEN TEORIAA

Hiiltä on luonnossa kahdessa eri muodossa, joko orgaanisena (OC) tai epäorgaanisena (IC) hiilenä. Maaperässä ja sen kerrostumissa hiiltä on eläinten jätöksissä, kasveissa ja eri vaiheissa mikro-organismeissa sekä alkuainehiilenä puu- ja kivihiilenä sekä grafiittina muodostamassa orgaanista hiiltä. Orgaanista hiiltä on noin 48–60 % orgaanisen aineksen määrästä. /5 s.2/

Maaperässä osa orgaanisesta materiaalista liittyy läheisesti mineraalikomponentteihin kuten saveen ja silttiin (hieno hieta tai hiesu, jonka raekoko on 0,002–0,06 mm), mutta orgaanisen hiilen kokonaismäärä on erillisenä saven mineraaleista. Maanäytteille käytetään yleensä kuivaa polttoa $\geq 900\text{ °C}$ happivirtauksessa, jolloin TC- ja IC-hiili muuttuvat hiilidioksidiksi, CO_2 /4 s.72/.

2.1 TC-hiili

Kokonaishiili TC sisältää kaikki hiilen muodot, muuttaen ne hiilidioksidiksi, CO_2 , joka on helppo määrittää kvantitatiivisesti /5 s.3/, kuumennettuna kobolttioksidikatalyyttinä 900 °C lämmössä. Hiilidioksidi määritetään NDIR-infrapunadetektorilla. TC -ajossa poltetaan hapettamalla, uunin lämpötilan ollessa 900 °C , Max 980 °C . On myös mahdollista käyttää joitain katalyyttejä, jolloin eräissä näytetyypeissä palaminen tapahtuu täydellisemmin. Katalyyteistä kerrotaan myöhemmin.

Epäorgaaninen hiili, IC, karbonaatit, bikarbonaatit ja liuennut hiilidioksidi, määritetään märkäpolttamalla 200 °C käyttäen laimennettua fosforihappoa. Laite mittaa IC epäorgaanisen hiilen karbonaateina.

2.3 TOC-hiili

Kokonaisorgaaninen hiili, TOC, kovalenttisesti sitoutunut hiili, määritetään kokonaishiilestä vähentämällä epäorgaaninen hiili, TC-IC /3, s.267/.

Kaikki käytössä olleet kemikaalit ovat analyysipuhdasta laatua. Kantokaasuna oli 99,9 % happi (Oxygen).

Hiilimäärä TC- ja IC-mittauksissa mitataan NDIR-detektorin avulla. Tämä detektori on erittäin herkkä ja sen etuna on alhainen havaitsemisraja.

Kantokaasuna käytetään happea, O₂ molemmissa mittauksissa.

2.4 Laitteen kuvaus

Kiinteän näytteen hiilen määrittämiseen hankittiin uusi laitteisto, jolla saadaan mitattua kokonaishiilipitoisuutta sekä epäorgaanisen hiilen pitoisuutta kiinteästä näytteestä aiemmin hankittuun nestenäytteille tarkoitettuun TOC 5000A -laitteistoon liitettäväksi.

Laite hankittiin, koska haluttiin saada tarkempi ja kokonaisvaltaisempi alue hiilen määrittämiseksi. Nesteen ja kiinteän aineen laitteita ei voida käyttää samanaikaisesti. Toisin kuin nestenäytteitä, kiinteän näytteen laitetta ei voida ohjata automaattisesti, vaan jokainen näyte asetetaan käsin erikseen laitteen kuljettimelle sille tarkoitetussa polttolaivassa yksi kerrallaan. Myös märkäpolton happo annostellaan IC-ajoissa käsin.



Kuva 1. TOC SSM kiinteän aineen polttoyksikkö.

Laitteessa on kaksi polttoyksikköä, joissa siniset ruuvit ovat orgaanisen hiilen määrityksen ja vihreät epäorgaanisen hiilen määrityksen näytetilan ja näytteenkuljettimen ruuvit. Laitteen etuseinässä on myös kantokaasun rotametri ja avattavan luukun alla kantokaasun virtauksen säätöruuvi. Uunien lämpötilanäyttö reaaliaikaisena näkyy digitaalisesti etupaneelissa. Asbestilevy laitteiston päällä on laskutilana kuumille polttolaivoille.

Laitteen sivulla on myös kaasunpoiston vesipullo. IC-hiilen mittauksen ajaksi liitetään vihreään näytetilan kanteen johtavaan letkuun märkäpolttohappo. Se on 25 % laimennettua fosforihappoa, jossa annostelupumppu mukana.

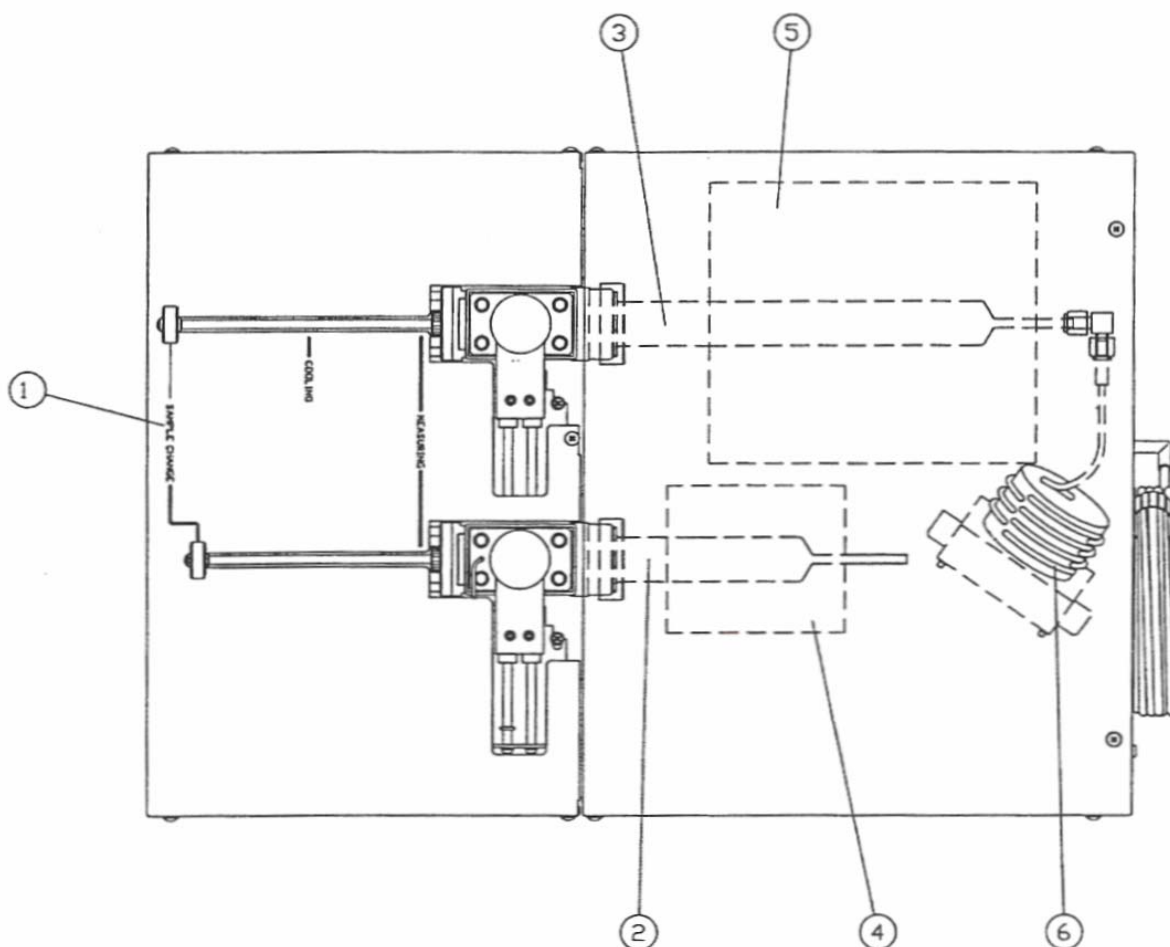


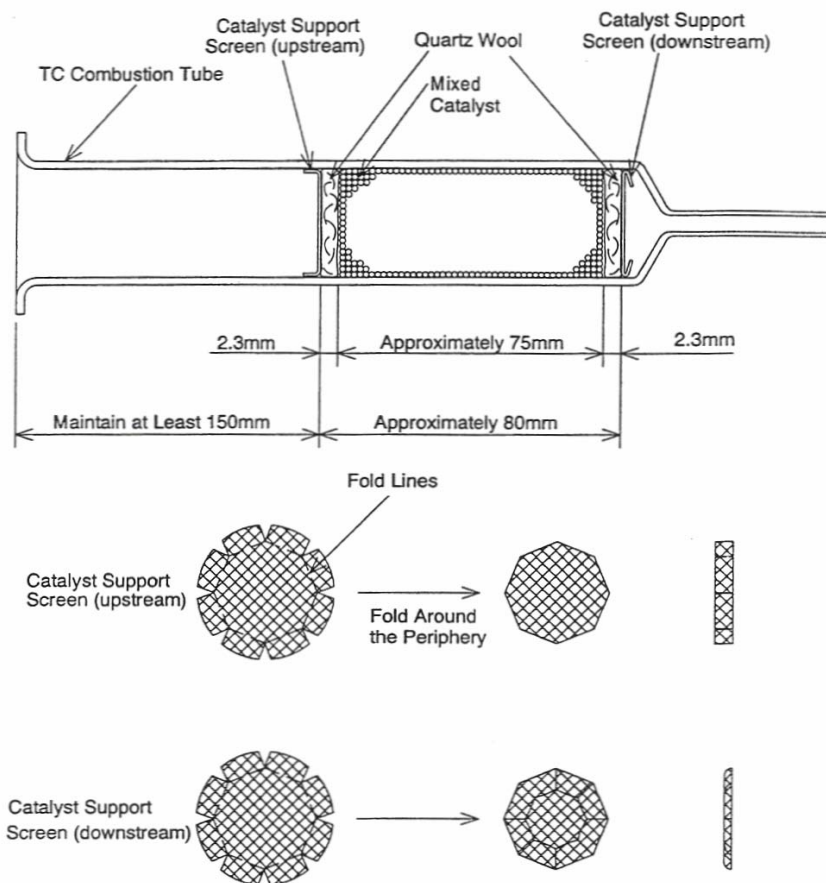
Figure 2.2 • Top View

No.	Item	Description
1	Sample boat stop position indicators	Placement indicators used to move the sample boat into and out of the furnace.
2	IC reaction tube	Made of Pyrex [®] glass.
3	TC combustion tube	Made of quartz glass and filled with an oxidizing catalyst.
4	IC furnace	Normal operating temperature is 200°C.
5	TC furnace	Normal operating temperature is 900°C.
6	Condensation coil	Cools the gases generated by sample combustion in the TC combustion tube.

Kuva 2. Laitenäkymä kuvattuna ylhäältä./1 s.7/

Kuvassa 2. on laitteesta kaaviokuva ylhäältä katsottuna. TC-polttoon menevä näyte työnnetään uuniin, jossa on reaktioputki. Reaktioputkessa on katalyyttinä kaksi kemikaalia: kobolttioksidi Co_3O_4 ($M=240,80 \text{ g mol}^{-1}$) ja laitevalmistajan omaa platinakatalyytti-raetta, jotka sekoitetaan suhteessa 2 x25g Co_3O_4 ja 1 x 20g Pt-raekatalyyttiä keskenään homogeeniseksi seokseksi puhtaassa astiassa. Tästä

seoksesta siirretään 45 g polttoputkeen (reaktioputki). Polttoputki (kuva 2.3) täytetään siihen tarkoitukseen olevalla lasisauvalla tukkimalla polttoputken suu. Kvartsivillaa käytetään polttoputken pohjalle ja taas katalyytin kanneksi, jotta rakeinen aine pysyy putkessa. Putki on PYREX[®] -lasia. Katalyyttiputkea täytettäessä on varottava hajottamasta rakeita pulverimaiseksi jauheeksi. Pulveri kasvattaa ilmavirtauksen vastusta läpi polttoputken ja näin estää mittauksen. Katalyyttiseos vaihdetaan uuteen noin 1...2 vuoden välein riippuen laitteen käyttötuntimääristä. Lasisen polttoputken kuntoa pitää myös tarkkailla: kun se alkaa säröillä, tulee kaasuvuotoja, ja se on vaihdettava.



Kuva 3. Polttoputki /1 s.139/

Poltto tapahtuu TC-määrittelyssä 900 °C, IC-määrittelyssä ns. märkäpolttona 25 % fosforihapolla (H₃PO₄) 200 °C. TC-polton kaasut ohjataan jäähdytyskierukkaan.

Happea polttokaasuna käyttäen saadaan korkea hapetusaste suurenkin hiilipitoisuuden omaaville kiinteille näytteille. Kuvassa 3. näkyy polttoputkien täyttöohjeistus vaihdettaessa katalyyttiä uuteen. Pohjalle ja pintaan asetetaan kvartsivillaa estämään katalyytin valuminen uuniin. Täyttöasteesta annetaan tarkat mitat helpottamaan täyttöasteen toistettavuutta.

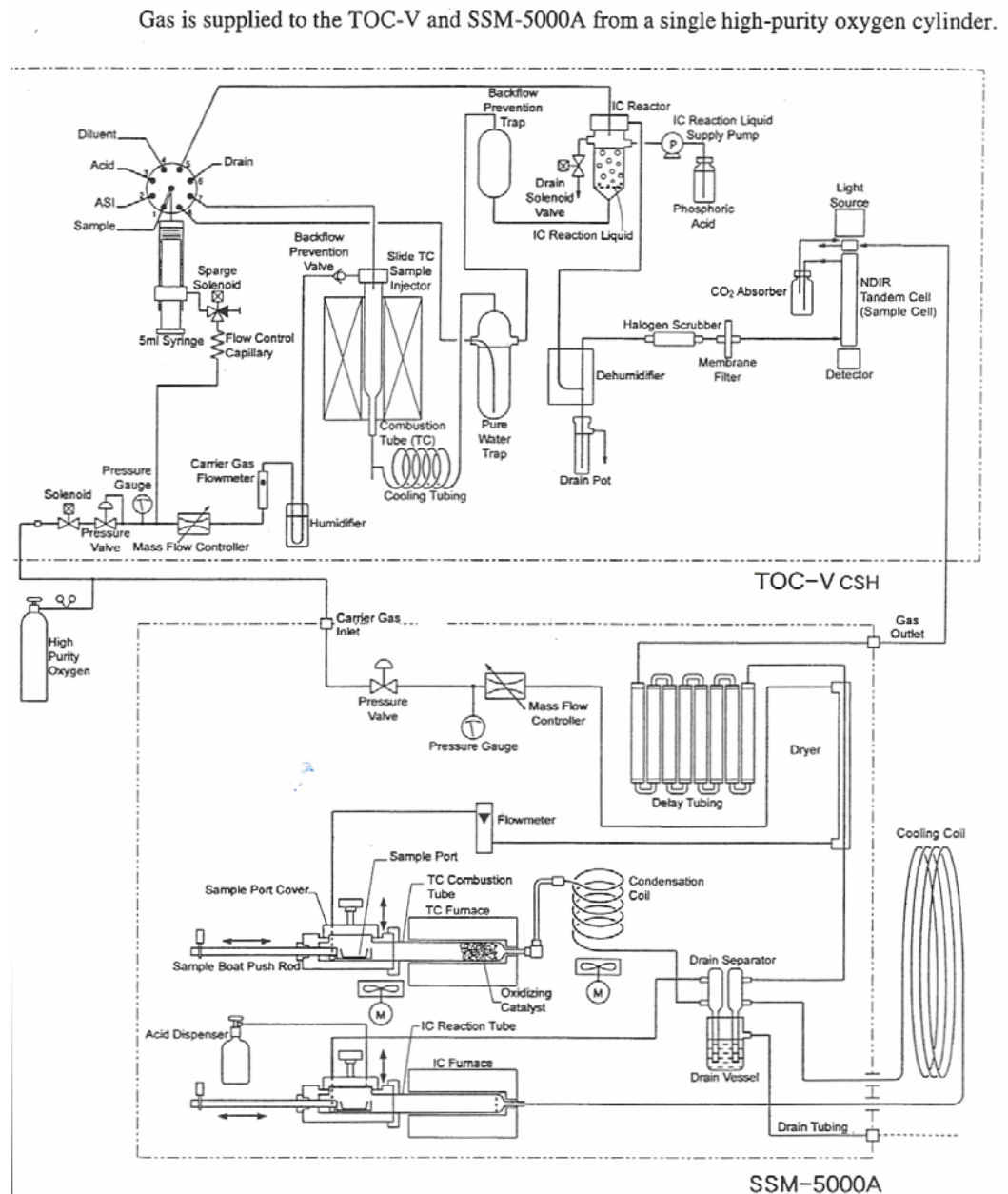


Figure 2.6 • TOC-V & SSM_5000A Flow Diagram

Kuva 4. TOC SSM -laitteiston toimintokuva.

Kuvassa 4. näkyy vasemmalla polttolaivan syöttö TC-uuniin, jossa hapetuskatalyytti on polttoputkessa sisällä. Uuniin ohjataan happikaasu polton

edistämiseksi. Jätekaasut ohjautuvat jäteastian kautta, jossa on UHP-vesi.

Ylemmässä kaaviossa näkyy NDIR-detektori, jolla varsinainen mittaus tapahtuu.

IC-hiilen syöttö on alemassa kaaviokuvassa myös vasemmalla, ja siinä näkyy happoannostelu, joka yläkaaviossa on aivan kuvan ylälaidassa.

Orgaanisen hiilen määrittäminen tapahtuu niin, että näyte punnitaan tarkasti 0,1 mg tarkkuudella ohjeiden mukaan polttouunissa puhdistettuun keraamiseen polttolaivaan, näytetilan kansi suljetaan ja näyte saatetaan heti polttouuniin.

Epäorgaanisen hiilen määrittäminen, IC, tapahtuu niin, että suolahapolla puhdistettuun polttolaivaan punnittu näyte asetetaan kuljettimelle, näytetilan kansi suljetaan, näyte huuhdotaan kantokaasulla noin kahden minuutin ajan ja siihen annostellaan IC-reagenssi, ns. märkäpoltto-happo, joka meillä on noin 25 % hiilivapaata fosforihappoa (H_3PO_4), pro analys -laatua. Näyte saatetaan välittömästi hapon annostelun jälkeen polttouuniin.

Karbonaattien ja vetykarbonaattien hiili voidaan mitata IC-hiilenä. Sitä on maaperän mineraaleissa, kuten kalkkisälpänä (kalsiitti), joka on kiteinen kaslinkarbonaattimineraali ja dolomiittina ($CaMg(CO_3)_2$), joka on yleinen karbonaattimineraali. Näillä onkin emäksisyytensä ja liukenevuutensa vuoksi suuri vaikutus maan pH-pitoisuuteen.

Hiilidioksidi (CO_2) ja hiilihappo ovat epäorgaanisia hiiliä vedessä. Molemmissa näytteissä näytetilan läpi johdetaan samanaikaisesti kantokaasua pieninä kuplina, jolloin vain epäorgaaninen hiili hajoaa hiilidioksidiksi, CO_2 /1/.

2.6 Teknisiä tietoja laitteistosta /1, s. 128/

Mittauslajit ovat TC, IC, TOC (TC-IC). Mittausalue on orgaanisella (TC) hiilellä 0,1 – 30 mgC ja epäorgaanisella (IC) 0,1 – 20 mgC.

Suurin näytemäärä on 1 g (enintään 0,5 g ja 0,3 g vesimäärällä kiinteän näytteen määrästä TC ja IC mittauksissa).

Mittausaika on normaalisti 5 – 6 minuuttia, jolloin piikki muodostuu. Maksimi on noin 8 minuuttia.

Kantokaasuna voidaan käyttää 99,9 % puhdasta happea virtauksella mittauksissa on 500 ml min^{-1} . Tässä tapauksessa, jos käytetään 99,9 % puhdasta happea, voi se antaa suuremmat nollanäytteiden piikit tai virheellisiä piikkejä TOC-V-mittauksissa. Kaasu kytketään laitteeseen nailon-letkulla, jonka mitat ovat: ulkohalkaisija OD on 4 mm ja sisähalkaisija ID on 2,5 mm. Teflon-letkua voidaan käyttää kaasun ulostulon ohjauksessa /1, s.135/.

Vallitsevan ympäristön lämpötila-alueen tulee olla mitattaessa TOC-SSM-laitteella 5 – 35 °C.

Kaasunvirtaus TOC SSM -laitteessa pidetään aina päällä, vaikka ajettaisiinkin vain TOC 5000A -nestelaitteella. Tällöin kantokaasun virtaukseksi riittää 10 ml min^{-1} .

2.7 Polttolaivat

Laitetoimittaja suosittelee käytettäväksi aina uutta polttolaivaa joka näytteelle, mutta niiden hankintahinta (n. 10e / kpl v. 2004) houkuttelee käyttämään polttolaivoja useaan kertaan, jos ne eivät ole kontaminoituneet, rikkoutuneet tai muuttaneet muotoaan tai näytteet turmelleet polttolaivan materiaalia. Polttolaivat on kuitenkin puhdistettava ja kuumennettava hehku-uunissa ennen seuraavaa käyttöä. Käytettyjen polttolaivojen kunto saadaan tietää ajamalla niistä nollakoe eli ajo ilman näytettä.

Jotkut näytteet vaativat paremman puhdistuksen tai käyttämättömät polttolaivat, esim. näytteet, joissa on hyvin pieni hiilipitoisuus. Toisaalta näytteet, joiden

Marja-Liisa Laaksonen

hiilipitoisuus arvioidaan suureksi ja määritetään käyttäen 30 mittausaluetta, voidaan puhdistaa pensselillä varoen, suorittaen kuitenkin aika-ajoin happoliotus ja polttopuhdistus hehku-uunissa. IC-polttoon laivoja pitää liottaa tähän tarkoitukseen olevassa, $2..3 \text{ mol l}^{-1}$ väkevässä suolahapossa (HCl) ja huuhtoa ne ultrapuhdalla vedellä sekä kuivata lämpökaapissa, $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa.

Jotta eri tavoin esikäsitellyt laivat eivät menisi sekaisin, otin käyttöön tavan, että puhdistin kaikki laivat ensin suolahapolla, sitten UHP-vedellä huuhtomalla, mitä seurasi kuivaus lämpökaapissa ja vielä poltto $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa. Suosittelenkin tätä tapaa jatkossa, etteivät TC- ja IC-mittauksiin eri lailla puhdistetut polttolaivat mene sekaisin.

Välillä näytteistä jäi polttolaivan pohjalle kiinni hiukan rapeaa massaa, jonka raaputin varoen irti spaattelilla.

3 MENETELMÄT

Näytteenä ollut komposti ilmakeivattiin laboratoriossa noin viikon ajan, murskattiin morttelissa ensin poistaen isot partikkelit. Sen jälkeen näytteet seulottiin täydellisen seulasarjan läpi aina $125 \mu\text{m}$ asti. Tästä raekoosta tullutta hienoa pölymäistä kompostinäytettä käytettiin testauksissa.

Tein savimaalla kokeilun myös TC-puolella käyttäen standardina glukoosia. Hyvin savipitoisesta näytteestä löytyi yllättävän hyvin orgaanista hiiltä, noin 3 % verran. Tästä löytyy kappaleessa 4: TC-tulokset, koeajossa 9, diagrammina vertailu standardina käytetyn glukoosin hiilipitoisuuteen.

Kun TC-testaus oli tehty, myös laitteen mahdollisuus epäorgaanisen hiilen määrittämiseen kiinnosti, ja tein IC-poltoista kokeita savimaalla. Liitin myös IC-hiilen määrityksien tulokset tutkintotyöhöni.

Laiteohjeistusta testattiin heti kompostinäytteiden analysoinnissa, Waste Management –laboratoriotunneilla, ja todettiin niiden toimivan hyvin. Myöhemmin laitetta kokeiltiin Metsätalousinsinöörien laboratoriotunneilla, kuivatun humusnäytteen TC-pitoisuuden määrittämiseen onnistuneesti. Tein vielä kuivatulla neulasnäytteellä oman testauksen, joka onnistui hyvin.

Laite ajettiin ”sisään” eli laitetoimittaja piti vajaan yhden päivän koulutuksen, jolloin kiinteän aineen analysaattori asennettiin ja laitteen ohjelmat tallennettiin. Lähdin sen jälkeen tekemään kokeiluja kompostinäytteen ajoilla, orgaanisen hiilen TC-polttopuolella ja myöhemmin savimaalla epäorgaanisen hiilen mittaupuolella IC.

Ensin ajoin erilaisilla ajo-ohjelmilla testaten eri ajoparametrien soveltuvuutta kompostinäytteelle kokonaishiili-pitoisuuden mittaamiseksi, joita kutsun tässä TC-mittauksiksi.

Käytin laitteen kalibroinnissa TC-mittauksissa glukoosia ($M = 180,15 \text{ g/mol}$) ja IC-mittauksissa kalsiumkarbonaattia, CaCO_3 ($M = 100,08 \text{ g/mol}$), molemmat pro analys -laatua. Näyteajojen nopeuttamiseksi käytin kokeissani kolmen pisteen kalibroitua. Suositus tarkoissa tutkimuksissa on käyttää viiden pisteen kalibroitua.

3.1 Näytteet ja niiden käsittelyyn liittyvät asiat

3.1.1 Näytteen määrittely

Määrittelyssämme emme ota huomioon näytteiden sisältämiä, helposti haihtuvia hiiliyhdisteitä.

Seuraavat asiat on ennalta määritettävä ja tutkittava ennen ajon aloitusta:

- | | |
|---|---|
| - Partikkelikoko | hajotus, murskaus, seulonta |
| - Kosteuspitoisuus | kuivaus |
| - Näytteen paino | näytteen sisältämä hiilen
arvioitu määrä |
| - Näytteen käyttäytyminen | peitto keraamisella kuidulla
poltossa |
| - Käytettävän standardin
tyyppi TC / IC –
analyysissä riippuen
arvoidusta hiilen määrästä. | mittausalueen valinta |
| - Apuaineiden käyttö täydellisen palamisreaktion saavuttamiseksi. | |

3.1.2. Näytteen esikäsittelyyn tarvittava välineistö

Näytteen esikäsittelyyn sekä tarvikkeiden säilytykseen tarvitaan yleistä laboratorioastiasia. Näytteen kuivattamiseen on laakea astia tai tarjotin hyvä ja paakkujen hajottamiseen lusikka. Näyte murskataan posliinimorttelissa survimella ja seulotaan täydellisellä seulasarjalla, joka sisältää 4,0 mm, 2,0 mm, 1,0 mm ja 500 µm, 250 µm ja 125 µm seulat sekä kansi- ja pohjakappaleet. Seulat puhdistetaan joka käyttökerran jälkeen. Seulasarjan pesu tapahtuu juoksevan vesihanan alla, hellävaraisesti liikuttamalla seulaa vesivirran alla. Seulat kuivataan lämpökaapissa pesun jälkeen käyttökuntoon. Valmiille näytteelle on hyvä olla minigrip-pusseja.

Puhdistetut polttolaivat säilytetään eksikaattorissa tai kannellisessa astiassa.

Lisäksi tarvitaan hyvin pienellä lusikalla varustettu spaatteli, harja ja keraamista kuitua, jolla peitetään näyte roiskumisen estämiseksi polton aikana. Pinsetit, jotka puhdistetaan, tarvitaan polttolaivojen käsittelyyn.



Kuva 5. Esikäsittelyn tarvikkeita.

3.1.3 Näytteen kuivaus

Näyte voidaan kuivata ennen esikäsittelyä, punnitusta ja analyysiä. Seuraavia kolmea eri tapaa voidaan käyttää:

- kuumennus (IR-)kuivaimella (electric isothermal dryer)
- ilma kuivaus tasaiseksi levitetylle näytteelle välillä sekoitellen
- kylmäkuivaus.

Käytin omista tutkimuksistani ilma kuivausta huoneenlämpötilassa tarjottimelle tasaiseksi levitetylle näytteelle välillä sekoitellen. R.Margesin; Manual of Soil analyses /4 s.37/ suosittelee lämpökuivauksen maksimirajaksi suositellaan +40 °C tai pakastusta.

Näytteen esikäsittelyssä on huomioitava, että esimerkiksi huoneilman hiilidioksidi imeytyy alkalisiin materiaaleihin muodostaen karbonaatteja mm. NaCO_3 , CaCO_3 , jotka voivat aiheuttaa hiilipitoisuuden lisääntymistä. Tämä täytyy ehkäistä varsinkin jos odotetut pitoisuudet ovat pieniä /1 s.47/

Näytteen tulisi olla homogeeninen, sillä jos raekoko vaihtelee, voivat myös tulokset olla epätarkkoja. Koska kiinteät näytteet eivät ole tasalaatuisia, on seuraavassa ohjeita kuinka näyte käsitellään:

- 1) Poistetaan kaikki näytteeseen kuulumattomat osaset näytteestä.
- 2) Valitaan näytteeseen otos eri puolilta näyteastiaa / -paikkaa.
- 3) Kuivataan kosteat ja märät näytteet. Otetaan huomioon näytteen laatu ja kuivataan alhaisessa lämpötilassa, jotta näytteen olomuoto ei muuttuisi. Kuivauksesta on oma luku.
- 4) Jauhetaan ja sekoitetaan valittu, kuiva annos näytteestä. esim. morttelissa. Poimitaan näytteestä pois esim. kivet, puupalaset, metallin kappaleet yms.
- 5) Jos näyte seulotaan, otetaan huomioon, että alussa tarvitaan moninkertainen määrä seulottavaa näytettä, sillä eri jakeisiin jää hienonnetusta näytteestä suurin osa.
- 6) Seulotaan hienonnettu näyte täydellisen seulasarjan läpi 1 minuutin jaksoissa.

7) Toistetaan morttelissa jauhaminen niille näytteen osille, jotka eivät mene heiluttelemalla seulasarjan läpi (annetaan alimmassa keruustadiassa olevan, valmiin näytteen odottaa siinä).

Toistetaan kohtia 4, 5 ja 6 kunnes saadaan lopullinen näyte läpi 125 µm silmäkoon seulasta (200 Mesh -koko siivilästä, /1 s.16/). Mesh-lukujärjestelmä ilmoittaa silmien lukumäärän tuuman pituutta kohti.

Palaminen on tehokkaampaa ja tulokset ovat tarkempia, kun raekoko on mahdollisimman pieni.

3.2 Näytteen apuaineet

Apuaineiden käyttö auttaa maakarbonaattien hajoamista, ja siten se saadaan tulokseen mukaan määritettäessä TOC-hiiltä.

Sallittuja apuaineita ovat vanadiumpentoksidi (V_2O_5) (joka on parempi), ja wolframioksidi (WO_3). Nämä ovat laitevalmistajan suosituksia apuaineiksi kun analysoidaan alkali-metalleja tai maa-alkalimetalleja /1 s.20/.

Wolframioksidia käytetään silloin kun näyte sisältää fosforia, joka on usein palamatonta /1 s.20/.

Alkalimetallit tai maa-alkalimetallit antavat liian alhaisen hiilimäärän siksi, että niiden sisältämät karbonaatit eivät hapetu palamisen aikana. Tämän ongelman poistamiseksi levitetään hiukan vanadiumpentoksidi-jauhetta täysin koko näytteen päälle /1 s.20/.

Tekemissäni TC- ja IC-määrittelyksissä en käyttänyt apuaineita, koska manuaali ei niitä suosittele tavallisille näytteille, joten katsoin ne tarpeettomaksi. Apuaineiden

käyttö on suositeltavaa määritettäessä TOC-hiiltä, jossa TC-hiilestä vähennetään IC-hiili, joka tulee esille apuaineita käytettäessä /7/.

Artikkelissa numero 3, *TOC Determination of the Total Organic Carbon (TOC) in Solid Samples* on vanadiupentoksidin käytöstä TC-mittauksessa.

3.3 Kiteisten näytteiden analysointi

Punnitut standardijauhe (glukoosi) ja näyte pitää peittää keraamisella kuidulla, joka on kuumakäsitelty, ettei palamisreaktion aikana polttouuni likaannu mahdollisesti roiskuvista palamisjäännöksistä.

Keraamisella kuidulla peitetään myös kiteiset näytteet muotoilemalla pinsettien avulla pitkämainen ohut kerros kuitua näytteen päälle, jotta se ei roisku uunitilaan. IC-määrittelyissä ei näytettä peitetä /1 s.19/.

3.4 TC-analyysin suoritus

Seuraavissa kappaleissa on selostettu käyttämäni menetelmät TC-analyysissä.

3.4.1 Standardi

TC-analyysi, jossa määritetään orgaanisen hiilen pitoisuutta, eroaa jonkin verran valmisteluissaan IC-analyysin teosta. Omat standardiksi sopivat aineet on määritelty molemmille. Niitä on erilaisia ja voidaan käyttää myös omia, tarkoitukseen soveltuvia standardikemikaaleja, mutta ne vaativat luotettavia ja lukuisia testauksia. TC-mittauksissa on hyvänä standardina laitevalmistajan ohjeen mukaan glukoosi. Glukoosi tosin voi polton aikana ”roiskua” ja näin poistua osittain polttolaivasta. Se pitää estää käyttämällä esimerkiksi näytteen päälle

polttolaivaan asetettavaa keraamista kuitua, joka laitetaan punnituksen jälkeen eikä oteta siis painossa huomioon. Käytin keraamista kuitua myös kompostinäytteillä. Standardiaineista löytyy tietoa omassa luvussa.

3.4.2 Apuaineet

Näytteeseen en myöskään lisännyt mitään lisäaineita näissä testauksissani enää punnituksen jälkeen.

3.4.3 Näytetilan huuhtominen kantokaasulla

Näytettä huuhdotaan kantokaasulla näytetilan sulkemisen jälkeen noin parin minuutin ajan 500 ml min^{-1} virtauksella, jotta näytetilaan sen aukaisemisesta johtuneet epäpuhtaudet saadaan eliminoidua. Jos näyte sisältää haihtuvia hiiliyhdisteitä, voivat ne höyrystyä TC-uunin korkeasta lämpötilasta johtuen jo ennen analyysin alkamista ja ne eivät näy tuloksissa. Haihtuvat hiiliyhdisteet on jätettävä pois mittaustuloksista.

3.4.4 Polttolämpötila

Poltoissa käytetään TC-määrittelyssä $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$. TC-uunin lämpötila on huomattavasti korkeampi kuin IC-määrittelyssä, joten polttolaiva poistetaan uunista portaittain: ensin jäähdystystilaan ja noin puolen minuutin kuluttua vasta Sample Change -asentoon, jolloin näytetila avataan ja vielä kuuma polttolaiva poistetaan pinseteillä asbestilevyille jäähtymään

3.5 Laitteen jäähdytys määrittysten jälkeen

Myös laitteen jäähtyminen vie kauemmin TC-analyysin jälkeen. Laitteiston voi varmuuden vuoksi jättää yö yli jäähtymään, pienellä, 10 ml/min kantokaasuvirtauksella huuhtoen, jotta laitteistojen sisäosat eivät vaurioidu.

3.6 Polttolaivojen puhdistus

Polttolaivojen puhdistuksesta olen maininnut jo, että kannatan niiden puhdistuksessa yhteneväistä käytäntöä, jotta eri tavalla puhdistetut polttolaivat eivät sekoitu.

3.7 IC-analyysin suoritus

Seuraavassa on IC-mittauksissa käyttämäni menetelmät.

3.7.1 IC-reaktiohappo märkäpolttoon /1 s.20/

IC-analyysissä käytetään väkevää, laimentamatonta fosforihappoa (H_3PO_4). Fosforihapon viskositeetti on melko korkea, eikä se siksi välttämättä reagoi koko näytteen materiaalin kanssa. Tällöin voidaan happoa laimentaa 1:1 (haposta saadaan noin 30 %:sta). Hapon täytyy olla joko hiilivapaata tai pro analys -laatuista happoa.

Happoa laimennettaessa on huomioitava, että sekä näytettä että happoa ei ole yhteensä enempää kuin 0,5 ml tilavuudeltaan polttolaivaan.

Jos näyte on hyvin emäksinen, on varmistettava, esim. pH-paperilla, että polttolaivaan muodostuneessa nesteseoksessa on pH-arvo 2 tai vähemmän.

Jos näyte kuluttaa IC-mittauksissa paljon fosforihappoa, eivät tulokset ole luotettavia /1 s.20/.

3.7.2 IC-analyysiin sopimattomia näytteitä /1 s17/

Seuraavassa laitteen manuaalissa mainittavat sopimattomat näytteet IC-analyysiin:

1) emäksiset näytteet → vaativat suuren H_3PO_4 -pitoisuuden hapettaakseen näytteen. Näytetilavuudelle polttolaivassa on kuitenkin olemassa enimmäistilavuus, 0,5 ml yhdessä näytteen kanssa /1 s.17/.

2) suuria partikkeleita sisältävät → suurissa partikkeleissa ei reaktio tapahdu täydellisesti H_3PO_4 :llä /1 s.17/.

3) näytteet, joissa IC- hiilen (epäorgaanisen) määrä on suurempi kuin TOC -hiilen (kokonaisorgaanisen) määrä /1 s.17/.



Kuva 6. IC-mittauksen fosforihappopullo yhdistettynä näyteaukon kanteen.

Kuvassa 6 näkyy IC-mittauksissa käytettävä fosforihappo. Pullossa on annostelija. Happo annostellaan vasta kun näytettä on ”huuhdeltu” noin 2 min ajan hapella, 500 ml min^{-1} happivirtauksella. Annostelun jälkeen näyte työnnetään välittömästi polttoon. Happopullo irroitetaan laitteistosta ja sen letku tulpataan esim. parafilmillä, kun IC-mittauksia ei tehdä.

3.7.3 IC-määritykset karbonaateista /1 s18/

Karbonaatteja sisältävät näytteet voivat aiheuttaa voimakkaan räjähdyksen palamisen aikana, ja osa näytteestä voi joutua polttolaivan ulkopuolelle. Tällöin on syytä käyttää hyvin pientä nestemäärää tämän estämiseksi.

3.7.4 Näytteiden kostutus IC-määrittelyssä

IC-mittauksissa näytteet palasivat polton jälkeen alussa usein osittain kuivina, eikä polttohappo ollut saavuttanut koko näytteen pinta-alaa kuivan näytteen pintajännityksen vuoksi.

Laitetoimittajan antaman neuvon mukaan aloin esikostuttaa näytteitä, kun olin punninnut kuivan, seulotun näytteen polttolaivaan, pienellä määrällä UHP-vettä, tiputtamalla pienen pipetin kärjestä vettä näytteen päälle. Sen jälkeen heilutin varoen polttolaivaa pitäen pinseteillä laivasta kiinni, jotta kostutusvesi kastelisi koko näytteen.

Toimenpide oli hankala, ja muutaman kerran roiskui näytettä veden mukana ulos polttolaivasta, joten näyte oli punnittava uudestaan uuteen, puhtaaseen polttolaivaan.

Kostutettujen näytteiden jälkeen oli kaikki polttolaivat puhdistettava vähintään happoliotuksella ja kuivauksella.

3.8 Nestenäytteet

Mittauksissani määrittelin näytteet koko ajan ohjelmaan massan mukaan. Näytteistä voidaan valita joko massaa tai tilavuutta -valinta ja näytteet mitataan tavasta riippuen joko punnitsemalla näyte vaa'alla tai pipetoimalla tarkalla automaattipipetillä tai mikroruiskulla. Punnitseminen tai pipetointi tehdään suoraan polttolaivaan. Suurin mitattava neste-näytemäärä on 0,5 g TC:llä ja 0,3 g IC:llä. Vaa'alla punnittu nestenäyte pitää ohjelmassa käsitellä kuin kiinteä näyte, jotta laskentaohjelma pystyy sen käsittelemään /1 s.22/

Nestenäytteitä mitattaessa on ilmoitettava nesteen tiheys.

3.9 Kalibrointi ja standardit

Kalibrointi tehdään monipiste-kalibrointikäyrällä, joka sisältää myös nollanäytteen. Päätin käyttää kolmen pisteen kalibrointia.

Nollastandardi voidaan tehdä kahdella eri tavalla /1 s. 22/:

- ajaa tyhjä ajo ilman polttolaivaa
- ajaa tyhjällä polttolaivalla, jolloin nolla-ajo sisältää myös tyhjän polttolaivan aiheuttaman kompensaaation.

Kalibroinnin oikeellisuus voidaan tarkistaa seuraavasti: kun TC-määrä on 20 mg, piikin korkeus on noin 500 mV. Tähän suhteeseen voi viitata laitteen kuntoa tarkistettaessa esim. huollon tai korjauksen jälkeen /1 s.24/.

Kalibrointikäyrässä on referenssinä hiilimäärä eikä hiilen konsentraatio, koska on vaikea punnita täsmälleen samaa määrää toistaen /1 s. 22/.

Näyteaukon ollessa avoinna tulee näytetilaan (sekä näytteeseen) ilmasta CO₂:ta, joka kasvattaa hiilen määrää standardeissa / näytteissä.

Pitoisuudeltaan 3,0 mgC tai sen alle sisältäviä hiilimääriä olevat näytteiden piikit jäävät laitteelta tunnistamatta /1 s. 22/.

3.10 Kalibrointiaineet /1 s. 21/

Laitetoimittaja suosittelee määrittäisiin käytettäviä, tiettyjä standardiaineita. TC-määrittäisiin on glukoosi hyvä, mutta myös oksaalihapon käyttö on mahdollista /1/.

TC-määrittäyksissä käytin D(+)-glukoosia, $C_6H_{12}O_6$, jonka $M=180,16 \text{ g mol}^{-1}$, AnalR-laatua, joka vastaa pro analys -laatua, BdH product no.1001174Y. IC-määrittäyksissä käytin kalsiumkarbonaattia, $CaCO_3$, jonka $M=100,09 \text{ g mol}^{-1}$, Merck Art. No. 2066.

3.11 Nollanäytteen analyysi

Nolla / blank -ajo tehdään tyhjällä, samoin puhdistetulla polttolaivalla kuin mitä näyteajossa käytetään. Se voidaan myös ajaa ilman polttolaivaa. Molemmat tavat ovat ihan yhtä hyviä. Itse käytin koko ajan tyhjää, puhdasta polttolaivaa nollaukseen.

Kalibrointisuora voi olla nollan kautta kulkeva suora, mutta yleisesti käytetään itse tehtyä nolla-ajoa, jolloin pystytään kontrolloimaan puhtausasioita sekä laitteen ajokuntoa. Tällöin käytetään ajoissa monipistekalibrointia ja siihen suositellaan viittä kalibrointipistettä, joista yksi on nolla-ajo. Pisteet tulisi valita niin, että ne ovat tasavälein ja kattavat arvioidun näytteen alueen.

Käytin kaikissa määrittäyksissäni aina ajon alussa ajettavaa, tyhjää polttolaivaa nollatason saavuttamiseksi ja käytettäväksi kalibrointisuoraa muodostettaessa.

Kaikissa ajoissa sain nollatason pysymään hyvin paikallaan, vaikka puhdistin polttolaivoja vain siveltimellä edellisen ajon jälkeen.

Marja-Liisa Laaksonen

Myös laitteisto pysyi hyvin ajokunnossa lukuun ottamatta yhtä kertaa, kun olin sammuttanut laitteen edellisenä iltana koko päivän kestäneiden ajojen jälkeen, enkä aamulla huuhtonut kantokaasulla laitteen näytetilaa riittävän kauan aikaa. Tästä voidaan päätellä, että laitteisto kannattaa jättää runsaiden ajomäärien jälkeen yli yön huuhtoutumaan pienellä, 10ml min^{-1} kantokaasun virtauksella, mitä laitetoimittajakin suosittelee.

Näytteen määrä valitaan niin, että sen hiilipitoisuuden oletetaan asettuvan kalibrointisuoran keskivaiheille, jolloin tulos on luotettavin. Tuntemattomasta näytteestä on suositeltavaa tehdä suuntaa-antavat testaukset ennen varsinaista määrittystä, jotta löytää oikean mittausalueen. Näin toimitaan yleisesti eri analyysilaitteilla.

3.12 Ajosuoritusten valmistelu ja teko

Seuraavassa kerrotaan näytteen asettelusta polttolaivaan, tarvittava välineistö sekä miten laiva asetetaan laitteen näytetilaan ja mitä pitää ottaa huomioon.

3.13 Näytteen panostaminen polttolaivaan

Tarkkojen tulosten saamiseksi punnituksen on oltava tarkka. Tällöin tulee noudattaa seuraavia ohjeita:

- käyttää analyysivaakaa ja punnita näyte suoraan
(kuumakäsiteltyyn, puhtaassa, suljetussa astiassa säilytettyyn)
polttolaivaan
- levittää näytettä laivan pohjalle tasaisesti

- ehkäistä punnitusvirheet tarkistamalla, että vaaka on balanssissa ja vaakakuppi on puhdas sekä vaaka on kalibroitu; sulkea vaa'an luukut tarkkaa punnitustulosta muistiin merkittäessä
- ehkäistä kaikenlainen kontaminaatio käyttäen polttolaivan kosketelussa vain puhdistettuja pinsettejä ja jotain alusastia kuljetuksen aikana.
- valita punnittavaksi näytemääräksi määrä, joka antaa tuloksen mahdollisimman lähelle laitteen ja käyttämäsi ohjelman ylärajaa (RANGE), ~ 30 mgC / punnittu näyte)
- ottaa huomioon aiemmin ilmoitettu maksimi näytemäärä: 1 g / 1 s.3/.

Virhemahdollisuuksia on monia. Huolellisuus ja tarkkuus ovat välttämättömiä luotettavien tulosten saamiseksi.



Kuva 7. Valmiiksi esikäsiteltyä näytettä polttolaivassa sekä keraamista kuitua.

Tarkistetaan, että näytekuljetin on Sample Change -asennossa. Valmiiksi tehty ajo-ohjelma laitetaan käyntiin, ja punnittu standardi tai näyte polttolaivassa asetetaan ajo-ohjelman pyytäessä näytetilaan näytteenkuljettimelle ja näytetila suljetaan ruuvilla. Nyt näytetilaa ei saa avata enää ennen mittauksen päättymistä.

IC-ajossa annetaan näytteen huuhtoutua noin 2 min ajan hapella ennen hapon annostelua, ja vasta happolisäyksen jälkeen siirretään laiva välittömästi polttoon.

Polton jälkeen, ohjelman pyytäessä, vedetään polttolaiva ensin jäähdytykseen ensimmäiseen jäähdytys-askelmaan TC-ajossa, jossa on huomattavasti korkeampi uunin lämpötila. Polttolaiva rikkoutuu, jos sen vetää suoraan pois uunista. Jäähdytys kestää noin 30 sekuntia, ja ohjelma pyytää sen jälkeen siirtämään polttolaivan vaihtoasentoon.

Polttolaivan voi poistaa heti, kun sen on saanut Sample Change -asentoon kiertämällä näytetilan sininen ruuvi auki: vielä hyvin kuuma polttolaiva nostetaan pinseteillä laitteen päällä olevalle, kuumaa kestäväälle asbestisuojaevylle.



Kuva 7. Valmis, ladattu polttolaiva aseteltuna aukaistuun näytetilaan.

Kuvassa 7 on polttoon valmis näyte polttolaivassa aseteltuna aukaistuun näytetilaan. Näytetila aukaistaan sinistä kansiruuvia kiertämällä ja suljetaan huolella asettaen kansi suoraan, jotta tiivisteet asettuvat paikoilleen estämään ulkopuoliset epäpuhtaudet. Aukon yläpuolella näkyy valmiita ajettuja polttolaivoja asbestisella laskutilalla jäähtymässä.

4 TULOKSET

Työhön tein sekä TC- että IC-määrytyksiä. TC-määrytyksiä oli kaiken kaikkiaan 18 kappaletta, joista kompostinäytteellä 16 kpl ja savimaalla 2 kpl. Kaikista ei ole arvioita, koska ne jostain syystä epäonnistuivat, joko ohjelman tallennusvaiheen virheen tai muun syyn vuoksi.

4.1 TC -määrytykset

4.1.1 Hiilen määrä

Kokeilusta 24.9.2004 ajettiin kompostinäytettä TC-poltossa selvittämään sen sisältämän orgaanisen hiilen pitoisuus TC-mittauksia varten. Kompostinäytettä punnittiin 5,4 mg, ja analyysituloksena oli 3,484 mg. Tästä laskimme kompostissa hiilen prosenttiosuuden olevan noin 60...70 % välillä.

Työssä käytettiin standardina glukoosia, joka sisältää noin 40 % hiiltä. Näitä arvoja käytin koko työni ajan, ja sovimme niitä käytettäväksi jatkossakin.

Mittausalue (Range) tässä määrittelyssä oli 30.

4.1.2 Tulokset testiajoista kompostinäytteellä

Olen luokitellut tekemäni ajot eri koeajoiksi, joista esitän onnistuneimmat.

Mielenkiinto laitteen eri mahdollisuuksiin vei minut kokeilemaan erityyppisten parametrien käyttöä, koska emme ehtineet saada laitetoimittajan koulutuksessa laitteesta tietoa kovinkaan paljon irti, eikä laitteen manuaali sisällä tietoa nykyisen ohjelmaversion käytöstä. Siksi halusin kokeilla niitä itse, arvioida niissä tapahtuneet ongelmat sekä mikä mielestäni aiheutti nämä virheet. Sain joistakin sitten lopulta hyviä tuloksia, jotka olen esittänyt tulosarvoina taulukoissa ja muutamalla diagrammilla.

Taulukossa 1. on ensimmäisellä rivillä nollanäyte ja sitten kolme standardina käytettyä glukoosia. Siitä näkyy tärkeimmät parametri eli mittausalue (Range) ja yksikkö (Unit). Seuraavaksi on standardin määrä milligrammoina. Tulokset ovat piikin alue (Mean Area), absoluuttinen hiilen määrä ja hiilen konsentraatio.

Esimerkki tulosteesta liitteessä 2. Liitteenä TOC SSM – laitteen, TC-hiilimäärityksen ajo-ohjelman tulostussivu, jossa näkyy ajoon tehty kalibrointisuora, käytetyt tunnistenimet ja kalibrointisuoraan käytetty ohjelman tallennusnimi. Lisäksi on nollanäytteen ajosuoritus, jossa näkyy ajon aikana tuleva piikin profiilikuva. Tulokset taulukossa.

Taulukko 1. Koeajon kalibrointitaulukko.

					Weight	Absol. Amount	C Conc.
No.	Stand	Range	Unit	Mean Area	(mg)	C (µg)	%
	blank	30	%	0	0	0,000	0,000
1	glu	30	%	5661	15,3		6,12
2	glu	30	%	14513	37,6		15,04
3	glu	30	%	27641	74,3		29,72

Tässä kokeilussa laskimme käsin hiilen pitoisuuden ja annoimme sen valmiiksi näytetaulukkaan, hiilen konsentraation kohdalle, kalibrointiin.

Kalibrointikuvaajasta totesimme, että tapa ei ole oikea, koska kalibrointisuora ei ollut suora.

				Mean	Weight	Absol.Amnt
No.	Näyte	Range	Unit	Area	(mg)	C (µg)
1	komp	30	%	1593	5,4	0
2	komp	30	%	8753	28,00	6,12
3	komp	30	%	12611	40,10	15,4
4	komp	30	%	20254	65,10	29,72
5	komp	30	%	32429	100,4	40,40

Taulukossa 2. on kompostinäytteen tuloksia. Taulukko on samanlainen kuin kalibroinnista on esitetty, ja siinä on myös ensin mainittu mittausalue sekä yksikkö. Tulokset ovat samoin piikin alueena, ja absoluuttisena hiilen määränä näytteen paino näkyy myös taulukossa.

Totesimme, että näytteelle ei voi laskea valmiiksi hiilen konsentraatiota punnittua näytemäärää kohti, vaan se on annettava vain standardille laskettuna suhteessa sen kaava-painosta, joka glukoosilla on 40 % hiiltä per punnittu määrä. Tämä luku ilmoitetaan aina käytettäessä glukoosia kalibroinnissa standardiaineena.

2. KOEAJO

24.11.2004

Toisessa kokeessa lähdin testaamaan ohjelmamallia, jossa

- 1) valitaan etukäteen hiilen määrä (mg)
- 2) lasketaan punnittavat glukoosimäärät suhteessa hiilen määrään
- 3) punnitaan vastaavat standardiglukoosimäärät
- 4) lasketaan tarkka hiilen konsentraatio kullekin tarkalle määrälle punnittua glukoosia.

1) Valitsin kalibroinnissa hiilen konsentraatioksi 1 , 2,5 ja 5 mgC.

2) Laskin vastaavat punnittavat glukoosimäärät 2,5 , 6,25 ja 12,5 mg glukoosia.

3) Punnitsin tarkat määrät, joista laskin kunkin hiilikonsentraation, jonka lisäsin ohjelmaan.

Näin tehtäessä ohjelma laittaa lopullisen hiilen määräksi tuon annetun konsentraation, joka ei siis ole todellinen hiilikonsentraatio näytteessä. Tämän jälkeen aloin käyttää 40 % hiilikonsentraatiota kalibrointiohjelmaa tehdessäni.

Seuraavissa ajoissa näin tehden tulivat hyvät kalibrointiajoarvot, joissa standardiaineen määrän nosto korreloi piikin pinta-alaan oikein eli kun glukoosin määrää nostettiin kaksikertaiseksi, kasvoi samalla piikin pinta-alue samassa suhteessa.

Toistin näitä kalibrointiajoja ja sain yhtä hyviä, toisiinsa verrannollisia tuloksia kolmen pisteen kalibroinneissa. Jatkossa glukoosimäärinä käytin noin

1. piste	15 mg glu ⁻¹
2. piste	25-30 mg glu ⁻¹
3. piste	30-50 mg glu ⁻¹

Koska ohjelmaa tehdessäni olin valinnut hiilikonsentraatiot µgC, ei näytteen tuloksia tullut. Laskennan jälkeen ohjelma antoi joko nollan tai miinusmerkkisen Mean Conc. -arvon.

29.11.2004

Tässä kokeilin aiemmin ajetun, hyvän kalibrointisuoran ottamista käyttöön hakemalla sen ohjelman tallennuksista ja liittämällä sen näyteajoon suoraan. Tämä ei kuitenkaan onnistunut, vaan ohjelma alkoi ajaa kalibroitua sen sijaan, että olisi ottanut jo ajetusta valmiin kalibrointisuoran käyttöönsä. Siis ohjelmassa ei ole ominaisuutta, että aiemmin ajettua kalibrointisuoraa voisi käyttää uudestaan.

4. KOEAJO

29.11.2004

Tässä kokeilin aiemmin ajetun kalibrointisuoran ottamista käyttöön alkamalla uuden ajon niin, että aktivoin näytetaulukossa näyterivin. Näin tehden ohjelma alkoi kuitenkin ajaa alusta nollana huolimatta näyterivin aktivoinnista.

Päätelmänä näistä kokeiluista oli, että kalibrointi on aina tehtävä alusta. Myöhemmin kuitenkin selvisi, että näytteitä voi lisätä ohjelman jo ollessa lopussa; kun viimeisen näytteen jälkeen valitaan ”lisää näyte” (Append), saadaan lisättyä näytetaulukkoon uusia näytteitä tekemättä uutta kalibroitua.

Näiden ohjelman eri parametrien kokeilujeni jälkeen siirryin varsinaisiin näytteiden ajoihin.

5. KOEAJO

29.11.2004

Tässä ajossa kalibroinnissa ei ollut mitään ongelmia. Käytin kolmen pisteen kalibroitua; ja suora oli lineaarisen kaunis suora /Liite 2/. Piikit tulivat hyvin näkyviin, ja suhde glukoosin painon ja piikin pinta-alan kanssa, kohtasivat toisensa oikeassa suhteessa. Käytin glukoosia 11, 30 ja 50 mg.

Kompostinäytteiden määrien vaihtelua pidin pienenä, jotta voisin tarkkailla laitteen luotettavuutta pienissä painomäärän eroavuuksissa, lähinnä muuttuuko piikin pinta-ala samassa suhteessa painon kanssa.

Tein viisi rinnakkaismääritystä. Näytteiden punnitut määrät vaihtelivat 17,0 mg ja 19,8 mg välillä. Suhde piikin pinta-ala ja näytemäärä pysyivät melko hyvin eri määrillä kohdallaan. Vaihtelu oli pientä piikin pinta-alassa ja johtui ilmeisesti kontaminaatiolähteestä, mutta ei olisi vaikuttanut kuitenkaan lopulliseen konsentraatioon.

Tässä ajossa saatiin siis piikin pinta-alat tuloksiin, mutta aiemmista ohjelmamuutoksista johtuen, ei ohjelma laskenut konsentraatioita.

6. KOEAJO

29.11.2004

Tässä testasin mittausalueen vaihtoa kolmesta viideksi. Tein kolme standardia kahden, kolmen ja viiden milligramman glukoosimäärillä. Näytteiksi otin viisi rinnakkaisnäytettä. Ohjelma ei antanut tuloksia tällä alueella joko ohjelman aiempien asetusten vuoksi tai liian matalan alueen vuoksi. Jatkoin seuraavaan vaiheeseen.

7. KOEAJO

10.12.2004

Olin alkanut miettiä, miksi en saa kunnollisia tuloksia, vaikka piikit tulevatkin kauniisti esiin. Halusin kokeilla, onko merkitystä sillä, onko näytteen yksikkönä (mg) vai (%). Tein testauksen yhdellä standardilla. Punnsin glukoosia 13,7 mg, mutta en saanut piikkiä diagrammiin eikä antanut laskennallisia arvoja. Toistin ajon toistokäskyllä ensimmäisen ajon jälkeen ja nyt glukoosia oli 23,8 mg. Nyt

ohjelma laskikin keskiarvon näiden kahden näytteen painosta eli tulokseksi tuli, että toisto-käskyllä ei voi jatkaa.

Lisäksi jälkeenpäin tarkastettaessa ajo-ohjelman parametreja, syitä epäonnistumiseen etsiessä, tuli ohjelmasta esille, että tekovaiheessa oli tallentunut mitta-alue yksi eli hyvin pienien pitoisuuksien alue. Näin kävi useasti aiemminkin, ja siksi on hyvin tärkeää aina tarkistaa tallennuksen jälkeen kaikki välilehdet ajo-ohjelmasta. Ohjelma nimittäin ehdottaa itse mielestään sopivaa parametria, varsinkin mitta-aluetta määritettäessä, ja siksi on tärkeää, että aiottu arvo ei jää sinisellä maalatuksi vaihdettaessa välilehteä. Se on silloin tallentamattomassa tilassa.

Tein ajon yhdessä ohjaajani kanssa.

8 / 1. KOEAJO

13.12.2004

Nyt yritin uudestaan samaa ajoa kuin kokeessa 7. eli 1 standardi ja kaksi näytettä, joilla oli eri yksiköt. Tässä ohjelma ajoi vain nolla-ajon ja ilmoitti seuraavat virheet:

- set general parameter
- instrument STS not ok.

Tarkastellessani ajo-ohjelman tallennusta huomasin, että ohjelma kuitenkin laittanut molemmille yksiköksi (mg).

Miksi ajo ei onnistunut? Päättelin myöhemmin, että ohjelma ei hyväksy vain yhtä standardia. Se ei hyväksy yhden pisteen kalibrointia niin, että se käyttäisi nollaa toisena pisteenä.

8 / 2. KOEAJO

13.12.2004

Suoritin uusinnan samalla ohjelmalla, yhdellä kalibroinnilla ja yhdellä näytteellä.

Nyt tulos oli 25,1 mg glukoosimäärällä piikin alueeksi 4553. Kompostinäytteelle, 18,3 mg, antoi piikin alueeksi 2716 ja laski nyt hyvin konsentraation (mg), joka oli 5,989. Tässä jäi epäselväksi, onko hiilen määrä prosentteina?

Laskin tästä, että 5,989 mgC:tä on noin 32 % hiiltä näytteen painosta. Virhettä tulee kuitenkin hiilimäärään näytteelle siitä, että seulonnassa menee vain pienikokoinen aines läpi. Kompostissahan on näytteen käsittelyssä tarvikkeena jauhamiselle vain mortteli, jolla ei pysty kaikkia näytteen osasia pienentämään, kuten puupalat ja -hakkeet. Myös seulasarja pidättää eri kerroksiin hiilipitoisia ainesosia. Sen vuoksi mietin, voisiko kuitenkin poiketa laitemanuaalin ohjeesta ja ajaa suuremmalla raekoolla ja useampia rinnakkaisnäytteitä? Tai jauhaa kuivattu näyte laboratorioomme sittemmin hankitulla IKA-merkkisellä laboratoriomyllyllä.

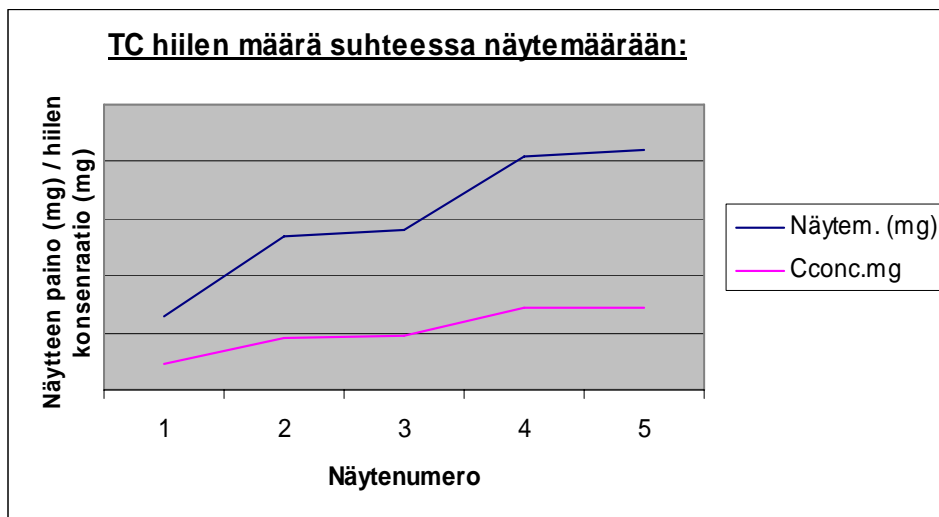
8 / 3. KOEAJO

13.12.2004

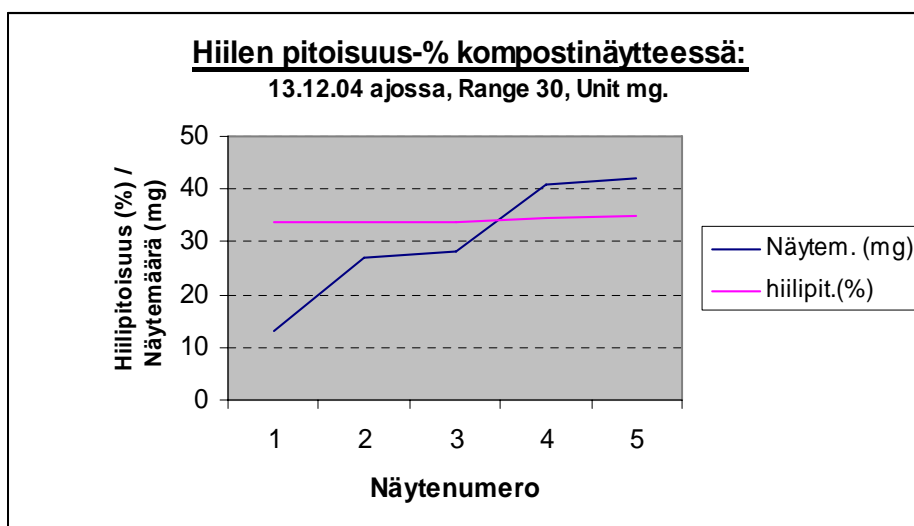
Ajo onnistui ja sain hyvät tulokset. Käytin viittä kompostinäytettä.

Taulukko 3. Koeajon 13.12.2004 tulokset, joista tehty vertailugrafiikka.

	<u>Näytemäärä</u>	<u>Mean Area</u>	<u>C-conc.[mg]</u>	<u>C [%]</u>
1	12,9	1903	4,366	33,8
2	26,9	40	9,069	33,7
3	28,0	4262	9,436	33,7
4	40,9	6478	14,26	34,9
5	41,9	6564	14,45	34,5



Kuva 8. Hiilen määrän vertailua erilaisiin näytemääriin.



Kuva 9. Hiilimäärä prosentteina kompostinäytteessä.

Koeajosta tulleista viidellä rinnakkaisnäytteellä ajetuista tuloksista nähdään, että hiilen pitoisuusprosentti säilyy melko vakaana huolimatta näytemäärässä tapahtuvasta lisäyksestä/vähennyksestä. Vaikka näytemäärää pienennetään lähes $\frac{3}{4}$ osalla, on tuloksen vaihtelu suurimman ja pienimmän näytteen hiiliprosentissa alle 1 % luokkaa.

Testissä saaduista arvoista voimme päätellä laitteen suorituskyvyn olevan hyvän riippumatta näytemäärän koosta. Tulokseen vaikuttavat myös ulkopuoliset tekijät,

Marja-Liisa Laaksonen

kuten näytteen mittaaminen ennen sen kantokaasuhuuhtelua kun näyte on asetettu näytetilään, jolloin hiilipitoisuutta lisää huoneilmasta näytetilan avauksessa sinne päässyt hiilidioksidi. Tämä estetään sillä, että tilaa huuhdotaan samanpituisten ajanjakson verran ennen polttouuniin johtamista. Myös polttolaivojen yhdenmukainen esikäsittely on tarpeen.

8 / 4. ja 5. KOEAJO

13. ja 14.12.2004

Testasin vielä hyvin menneen kompostiajon jälkeen, jossa olin käyttänyt mitta-alueena 30 ja vielä 5 yksiköksi %. Nyt ohjelma pyysi varmistamaan, että näytteessä on hiilen maksimipitoisuus 500 ppm. Laskin sekä standardin että näytteen määrää $1/6$, koska olin valinnut pienemmän mitta-alueen. Ensimmäinen standardi oli 2,7 mg, kun edellisen ajon ensimmäinen piste oli ollut 8,9 mg, mutta tämä osoittautui joko liian pieneksi tai ohjelma ei pystynyt käsittelemään sitä. Tein toisen noin kaksinkertaisella määrällä eli 6,4 mg. En saanut vielääkään piikkejä näkyviin.

Kokeilin vielä uudestaan mitta-alueella 5, jossa kalibroinnissa oli yksikkönä % ja näytteillä µg. Standardin painot olivat 2,5 mg ja 10,0 mg. Tästäkään ajosta ei tullut piikkiä näkyviin.

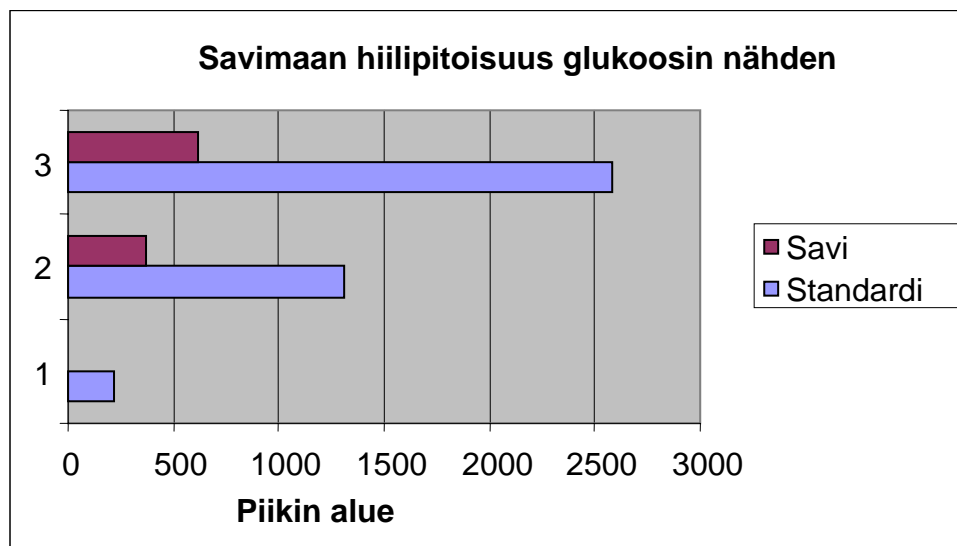
Päätelmät näistä kahdesta kokeilusta ovat, että joko niiden pitoisuus ei sovi tälle pienemmälle alueelle, ja laite ei kykene niitä käsittelemään siinä. Toinen vaihtoehto on, että ohjelmalle valitut parametrit eivät sovellu yhteen toistensa kanssa, ja näin ollen laite ei niitä pysty käsittelemään. Ajotapahtuman se kyllä suorittaa sopimattomista paranetreista huolimatta. Päätin testauksen eri sovellutuksilla TC-mittauksissa kompostinäytteellä tähän, koska olin jo löytänyt käyvän ohjelmatyypin kompostinäytteen TC-hiilen määrittämiseen.

9 KOEAJO /Savimaa

15.12.2004

Tässä ajossa testasin savimaanäytettä TC-ajossa. Käytin mitta-alueena 30 ja standardina glukosia. Kalibrointiajossa yksikkönä oli %. Näyteajossa yksikkönä

oli µg. Standardien määrät olivat melko pienet, koska oli oletettavaa, että hiilen määrä jää pieneksi ja silloin myös kalibrointialue on matalalla.



Kuva 10. Savimaan hiilimäärää verrattu standardin hiilimäärään.

Testaus onnistui ja tein vielä toisen koeajon.

Toinen määrittäminen, käyttäen standardina taas glukoosia, onnistui myös hyvin.

Taulukko 4. Savimaan tuloksia TC-määrittämisestä.

	<u>Näytemäärä</u>	<u>Mean Area</u>	<u>C-conc.[µg]</u>	<u>C [%]</u>
1	33,1	420	972,1	2,94
2	33,6	460	1065	3,17
3	77,3	1140	2621	3,39
4	99,1	1465	3347	3,38
5	101,6	1512	3452	3,40

Taulukossa 4. on kaksi ensimmäistä näytettä tehty rinnakkaisina. Sitten on tehty edellisistä kaksinkertaisella määrällä ja vielä nostettu näytteen määrää, jotta saadaan seurattua hiilipitoisuuden vaihtelua erikokoisilla näytemäärillä, kun

pitoisuusprosentti on pieni. Vaihtelua pitoisuudessa oli, ja se kasvoi näytemäärän kasvaessa, mutta se oli kuitenkin pieni ja hyväksyttävissä rajoissa, eli vaihtelu pysyi alle 0,5 %, kun vaatimustaso ei kovin kriittinen.

11. KOEAJO / Komposti

20.12.2004

Tein vielä savimaa-ajon jälkeen testauksen kompostilla laiteohjeen tekoa varten, jotta näin mikä erityyppisten näytteiden peräkkäisten analyysien vaikutus laitteen suorituskyykyyn on. Olin ajanut ensin kompostinäytettä, sitten savimaata ja muutaman päivän jälkeen taas kompostinäytettä.

Laite pysyi hyvin testauskunnossa, ja hiilipitoisuuden poikkeamat olivat alle 1,2 %. Hiilipitoisuus kompostinäytteellä oli 33,40 – 34,57 % välillä 5 rinnakkaisnäytteellä näytemäärän vaihdellessa 23,5 mg:sta 26,5 mg:aan. 13.12.2004 tehdyssä ajossa oli hiilimäärän pitoisuusvaihtelu 0,8 %, eli hyvin luotettavat tulokset ja tarvittava tarkkuus molemmista kompostimäärittämisistä.

4.2 IC-määrittäykset

IC-näytteitä oli 13 kpl, joissa haettiin lähinnä parametrien soveltuvuutta. Vasta 11. kerralla kalibrointiajo onnistui hyvin. Tässä ajossa kastelin näytteet, mutta ne eivät silti olleet kostuneet polton aikana. Johtuiko tästä, mutta tuloksiksi savimaan IC-hiilen (C-conc.) määräksi sain nollan.

Tein vielä yhden savimaa-ajon, jossa käytin parametreina kalibrointiajossa mitta-alueena 30 ja yksikkönä %. Näyteajossa savimaan pienen hiilipitoisuuden vuoksi otin mitta-alueeksi 1 ja yksiköksi mikrogramman.

Näillä parametreilla ajo antoi hyvät tulokset kalibrointiajossa. CaCO_3 -määrät korreloivat hyvin piikin pinta-alueeseen, ja absoluuttinen hiilen määrä Abs. C toisiinsa nähden.

Taulukko 5. IC-kalibrointi standardina kalsiumkarbonaatti sekä savimaa.

CaCO ₃		H ₃ PO ₄			Mean	Weight	Absol.Amnt	C Conc.	
No.	Stand	(ml)	Range	Unit	Area	(mg)	C (µg)	% (annettu)	CNV
1	Blank	0	30	%	0	0	0	0	0
2	CaCO ₃	0	30	%	196	5,4	648	12	196
3	CaCO ₃	0	30	%	475	10,5	1260	12	475
4	CaCO ₃	0	30	%	996	20,6	2472	12	996
Savimaa						Weight	Absol.Amnt	C Conc.	
No.	Näyte	H3PO4(ml)	Range	Unit	Mean Area	(mg)	C (µg)	(mg)	CNV
1	savi	0,5	30	mg	0	30,2	0	0	0
2	savi	0,9	30	mg	0	53,0	0	0	0
3	savi	0,9	30	mg	0	133,2	0	0	0

Tämän ajon perusteella totesin, että ajo onnistui hyvin kalibroinnin kannalta ja nollaus onnistui tyhjällä polttolaivalla, standardisuora oli lähes lineaarinen.

Näyteajossa lisäsin näytteen määrää portaittain saadakseni piikin näkyviin. Testiajo osoitti, että joko näytemäärä oli liian pieni tai mitta-alue oli liian suuri, kun mitään reagointia ei näkynyt.

Lisäsin hapon määrää 2. näytteellä, kun jauhemainen näyte polttolaivassa ei ollut kastunut kunnolla ajon jälkeenkään (hapon määrää voi lisätä aina 0,5...0,9 ml/näyte). Odotin myös näytetilan sulkemisen jälkeen n. 2 minuutin ajan ennen hapon lisäystä ja näytteen polttoa, että näytetila huuhtoutuu happivirtauksessa.

5. YHTEENVETO

5.1 Hiilipitoisuuden määrittäykset

Kompostin TC-pitoisuuden määrittäminen oli tutkintotyöni tavoite. Sen mittaaminen oli helppoa, ja esivalmistelut eivät olleet liian monivaiheiset.

Määritykset antoivat toistettavat tulokset. TC-hiilen määräksi kompostoinnin vaiheesta riippuen, sain noin 34 % vaihtelun pysyessä noin 1 % samalla näytterällä eri mittauksissa, mikä on hyvä tulos.

IC-hiilen määrittäminen oli hankalampaa. Emme saaneet siihen laitetoimittajalta opastusta, ja lähdin tekemään omia testauksia niissä kovin hyvin onnistumatta. Olimme valinneet savimaanäytteen ja arvioineet sen sisältävän kivennäisaineita, joissa olisi epäorgaanista hiiltä.

Lisäksi hapon lisäys ja näytteen kostuminen tuovat lisävaikeutta saada IC-hiiltä näkyviin. Myöhemmin selvisi, että lisäämällä näytteeseen sisäiseksi standardiksi jotakin tunnettua ainetta, esimerkiksi jotain karbonaattia, saadaan varmennettua IC-hiilen olemassaolo tai sen puuttuminen näytteessä. IC-määrityksiin tarvitaan vielä lisätestauksia, mutta toisaalta sen määrittämiselle ei tällä hetkellä näyttäisi olevan tarvettakaan.

Hiilen määrityksissä korostuvat näytteen kuivauksen ja esikäsittelyn menetelmät ja niihin pitää kiinnittää huomiota virhemahdollisuuksien pienentämiseksi. Viime talven jälkeen on ilmestynyt Rosa Margesin kirjoittama teos *Manual of Soil Analysis*, jossa on mm. näytteiden säilytyksestä hyvä ohjeistus kappaleessa 1.6, sivu 41 /4/.

Kiinteän näytteen hiilipitoisuuden määrittämisestä ei ollut tietoa kovinkaan paljoa saatavilla TC-hiilen määrityksissä ja IC-hiilen määrityksiä tuskin ollenkaan.

Kokeilin eri hakukoneita, mm. Googlea, Google Scholaria, Sciriusta, ACS:ta eri hakusanoilla. Kirjasto auttoi tilaamalla uusia aiheeseen liittyviä kirjoja.

Vesinäytteiden hiilipitoisuusmäärityksiä on tehty jo kauan TOC-laitteella, mutta TOC SSM -kiinteän aineen polttolaitteella tehtyjä mittauksia ei löytynyt kuin Shimadzun omia testauksia. Heidän sivuilleen onkin viime talven jälkeen ilmestynyt heidän laitteistaan pieni artikkeli/tutkimustulos, ja heidän www-sivuillaan kannattaa käydä. Käytin hakusanana artikkelin nimeä: *Determination of total organic carbon in solid sample*.

Komposti- ja savimaanäytteiden lisäksi kokeilimme metsätalousinsinöörien laboratoriotunneilla heidän näytteenään ollutta humuspitoista maanäytettä. He olivat kuivanneet ja jauhaneet näytteen etukäteen. Teimme kalibroinnin ja määritimme näytteen TC-hiilipitoisuuden onnistuen siinä taas hyvin. Lisäksi kokeilin heidän kuivatettua ja murskattua neulasnäytettään ja sain hyvän ajosuorituksen myös siitä.

Laitteistoa voidaan jatkossa käyttää mainiosti erilaisten orgaanisia aineksia sisältävien näytteiden hiilipitoisuutta määritettäessä, mm. kasvinäytteet, elintarvikkeet, jätemaanäytteet ja tavalliset maanäytteet nyt testattujen näytteiden lisäksi. Öljyisten hiilivetypitoisten, saastuneiden maiden näytteiden tutkimuksiin laite soveltuu hyvin, kun ei oteta huomioon haihtuvien hiilien (VOC) pitoisuutta. Näihin testeihin voisi testata näytteiden peitoksi jotain laitevalmistajan artikkelissa mainittua polttolaivan katetta suojaamaan uunia likaantumiselta. Artikkelit on mainittu 'Artikkelit'-kappaleessa.

Muovinäytteiden testauksesta voisi hakea tietoa niiden soveltumisesta TOC SSM -laitteelle kumi-, muovi- ja polymeeritekniikan tarpeisiin.

5.3 Laitteen käytön arviointi oppilastyössä

Laite on yksikertainen käyttää ja itse mittaus tapahtuu nopeasti viedessä vain noin 3...4 minuutin ajan, jolloin saadaan näkyviin valmis diagrammin ja lasketut tulokset. Ajoparametrien asettelussa pitää olla ennakkonäkemys näytteen hiilimäärästä ja tuntea laitteen ajo-ohjelmaa ennen niiden asettelua. Valmiilla ajo-ohjelmalla näytteen ajo on yksinkertaista. Laite ei vaadi monimutkaisia ja aikaa vieviä esivalmisteluja ajokuntoon saattamiseksi. TC, joka vaatii pidemmän lämmitysajan, on n. 40 minuutin kuluttua lämmennyt 900 °C. Samalla aikaa huuhdotaan kantokaasulla näytetila puhtaaksi. Lisäksi laitteen päivittäishuollot ovat olemattomia sekä ajoittaiset huollot vähäisiä. Määritysten vaatimat muut aineet, kaasut ja kemikaalit ovat normaaleja, kaupallisesti saatavia eivätkä aiheuta suuria kustannuksia. Myös näiden aineiden ja kaasun kulutus on vähäistä.

Näyte voidaan toistaa valitsemalla toisto (Repeat) heti ajon jälkeen, jolloin laitteen ohjelma ilmoittaa tulosten keskiarvon. Myös vikaan mennyt ajo voidaan hylätä valitsemalla poissuljettu (Excluded) ja ajaa heti uudestaan, jolloin ohjelma poistaa hylätyn tuloksen. Tämä nopeuttaa vikaan arvioitujen tai muuten huonoja tuloksia antavan näytteiden uusimisen kohtuullisessa ajassa, joten sen käyttö oppilastyössä on melko sujuvaa. Lisäksi testasimme myöhemmin oppilastyössä lisää näyte - toiminnon (Append), jota voi käyttää kun kaikki näytetaulukoon listatut näytteet on ajettu ja silti pitäisi vielä testata uusia näytteitä. Ne kirjoitetaan listaan ja valitaan lisää näyte (Append).

Kiinteän näytteen esikäsittelystä saa myös hyödyllistä tietoa laiteohjeesta sekä näytteen otosta että sen kuivaamisesta ja seulonnasta sekä myös muuhun näytteenottoon laboratoriomittauksia varten.

5.4 Mitä jatkossa

Tavoite saavutettiin, kun TC-ajot onnistuivat määritettäessä orgaanisen hiilen määrää. Kokeilin myös epäorgaanisen hiilen määrittystä, mutta epäorgaanisen hiilen analyysit eivät tuottaneet toivottua tulosta ja ne vaativat lisäselvityksiä.

Testaukset osoittivat, että jatkossa, etenkin IC-testauksissa, tutkimusta pitää tehdä lisää, jotta saadaan selville miten IC-hiili saadaan tutkittua, minkä tyyppisiä näytteitä voimme käyttää ja kuinka saamme osoitettua IC-hiilen näytteestä.

Näytteiden punnitukseen toivoisin, että laboratorioon hankitaan tarkempi, 0,01 mg tarkkuudella toimiva vaaka. Sillä saataisiin muutenkin hyvin pieniin punnitusmääriin lisää tarkkuutta, ja tulokset tarkentuisivat myös.

Jatkossa pitää myös tehdä selvitystä laitetoimittajan kanssa IC-hiilen mittauksista sekä saada yhteyksiä toisten TOC SSM -laitteen käyttäjien kanssa kokemusten

vertailemiseksi. Kemian päivien 2005 -yhteydessä haastattelin laitetoimittajaa, ja hänen ehdotuksensa on kokeilun arvoinen: kun IC-hiili jää näytteessä näkymättä, voi lisätä hiukan karbonaattia (tunnettu määrä) näytteen sekaan sisäisen standardin menetelmänä, jolla varmistetaan detektorin kyky hiilen mittaamiseen.

Tällä hetkellä ei kuitenkaan ole tarvetta IC-hiilen/karbonaattien määrittämiseen, ja laite toimii erinomaisesti TC-hiilen mittaamisessa. Laitteen hankinta oli osuva ostos ja lisäsi laboratoriodemme laitekantaa ja osaamisaluettamme täydentäen.

Lisäkäyttöä laitteelle tulee sen tultua tutuksi opettajille kehitettäessä laboratoriotöitä oppitunneille.

6 LÄHDELUETTELO

Painetut lähteet

- 1 User's Manual M393-E198; TOC-V Series SSM-5000A Solid Sample Module for Total Organic Carbon Analyzer, M393-E198, Shimadzu, Kyoto, Japan 2001.
- 2 Analyysimittaukset, julkaisu no.5, Suomen säätöteknillinen seura ry.95, 108, 109s.
- 3 R-K. Smith; Handbook of Environmental Analysis, Fourth Edition; (PhD),Genium Publishing Corporation, Canada, 1999, ISBN 1-890911-12-7, 517s.ja liitteet A-K.

- 4 R.Margesin, F.Schinner (Eds.); Manual of Soil Analysis; Monitoring and Assessing Soil Bioremediation; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2005; ISBN 3-540-25346-7, s.366.

Sähköiset lähteet

- 5 Bisutti, Isabella, Hilke, Ines and Raessler, Michael; Determination of total organic carbon – an overview of current method. 2004Trends in Analytical Chemistry; Vol 23, 716-726. Verkkodokumentti: Science Direct, available online November 2004.
- 6 Baeurle, G: Shimadzu Deutschland GmbH, Duisburg; TOC determination in sludge. TOC 4. Verkkodokumentti:
<http://www.shimadzu.com/apps/appnotes/app54.pdf>
- 7 Dang, T.M.L, Prof.Dr.Horn, Baurle,G; Determination of the Total Organic Carbon (TOC) in Solid Samples. TOC 2. Verkkodokumentti:
<http://www.shimadzu.com/apps/appsform2.cfm?product=TOC> (viitattu 2006)
- 8 Rust, T., Tanimoto, J.; Elemental Analyses of Carbon and Nitrogen for Solid Samples, Preparation of Solid Samples: Biogeochemistry Stable Isotope Lab.

Elemental Analyses of Carbon and Nitrogen for Solid Samples Preparation of Solid Samples

DRYING

Methods:

1. Oven Drying – This should be done at NO MORE than 60°C and for NO LONGER than 2 weeks. Do not try to increase temperature above 60°C to speed up drying time; it may volatilize lighter organics in your sample!
2. Freeze-Drying – Viable option for those who have access to a freeze drier. Particularly useful for samples harder to dry, like a chunk of animal tissue. With the tuna samples we run, the freeze-dried samples are often easier to grind and produce a finer powder also.

STORAGE

Keep your samples safe in a container that seals well. At this point, you may be using Ziploc bags, scintillation vials, microcentrifuge tubes, centrifuge tubes, petri dishes, etc. These are examples of cost-efficient containers that seal well. These aren't the only things you can use...use what is easiest for you, just make sure they SEAL and are CLEAN!

GRINDING AND HOMOGENEITY

The idea behind grinding is to have a homogeneous powder that when scooping out 0.1 mg to run in the EA, you are still getting a complete representation of your original sample. Also, as you grind, make sure you keep your instruments clean. We use methanol or ethanol on our forceps, spatulas, and mortar and pestle to dissolve any organics and avoid cross-contamination between samples.

Methods:

1. Mortar and Pestle – sometimes, if the material is stubborn, you can use liquid nitrogen. Just pour out a little bit to submerge your sample and make it brittle while you grind.
2. Homogenizers or motorized grinders – an example is a wig-L-bug. Can be expensive, but often produce a very fine, homogenous powder.
3. Basically, anything you can think of that you can keep clean and avoid contamination and will give you a fine powder. Some people have used coffee grinders and other types of amalgamators.

ACIDIFICATION

If you want TOTAL carbon (inorganic + organic), this doesn't pertain to you. If you are interested in ONLY organic carbon and do not want your data to include any contribution from inorganic carbon (i.e. sand, calcareous shells, secretions or infrastructure, a little crustacean stuck to a blade of macroalgae), you will need to acidify your sample.

Pipetting a small amount of 6% sulfurous acid or 1 N HCl works well. With solid samples, it is suggested that you acidify ground samples and allow them to dry before placing in tin boats, as the acid will cause some degradation of your boat. The amount will vary depending on the carbonate content, but you want to be consistent within a sample set while using as little acid as possible. Some methods may suggest rinsing with a small amount of de-ionized water following acidification, but due to possible loss of material, we do not recommend this. Instead, just re-dry your sample.

WEIGHING AND SUBSAMPLING

When your sample is inserted into the EA, it is wrapped up in a tin or silver capsule. Tin capsules come in various sizes. The capsules we consistently use and are very familiar with are made by Costech (<http://www.costechanalytical.com/costech/default.shtml>) and come in the following sizes (in mm): 3.5x5, 4x6, 5x9, 9x10. Do not use anything larger, as it may not fit in the EA! The tin capsules are cheaper and sufficient for most needs. Silver may be more desirable if you are treating your sample with acid, as it is more robust.

When I weigh my samples, these are the steps I follow. However, do as you are comfortable!

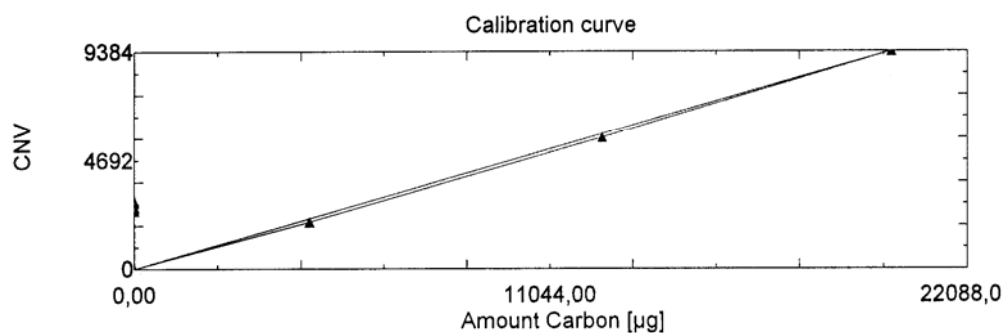
1. Make sure all of your utensils are clean! I use a flat pyrex plate that we had around the lab to fold my samples on, a stainless steel spatula, and a couple of forceps. I clean everything with a squirt of methanol and wipe it dry with a kimwipe.
2. Place a tin capsule (straight from the box...we don't usually find contamination or a difference between methanol cleaned capsules and unaltered capsules) on a scale. Tare the capsule.
3. Remove capsule from scale and aliquot a small amount of material into capsule. Place on scale to see tentatively how much material you put in. Remove or add material until it is in the desired range.
4. Once you have the amount you need, remove capsule from scale and fold up into a nice ball or square with forceps. I usually fold over the edges, and carefully squash up the capsule. My samples usually look like tight, compact squares or rectangles with NO MATERIAL LEAKING. (See thumbnails on EA page.)
5. Place in secure container and make sure you know what is where and how much there is! For example, I used microtitre plates (96 wells). The wells are labeled A1-A12 through to H12, so I record in my notebook:
 A1. yellowfin tuna #34 0.3476 mg
6. Secure your microplate and send to us! Some suggest an index card placed over the wells before you secure your plate cover. This can prevent samples slipping into other wells during shipping.

Mailing address:

Biogeochemistry Stable Isotope Lab
 Attn: Terri Rust or Jamie Tanimoto

Liite 2

TOC-Control



Samples

Sample Name: TC blank
 Sample ID: blank
 Cal Curve: 1: ssmtc30.cal

Type	Analysis	Date/Time
Standard	SSM-TC	29.11.2004 16:03:2

Mean Area	Conc	Result	SD	CV	Weight	Abs C	CNV
0	0,000%		0,000	0,00%	0,000	0,000	0

No.	Range	Area	Weight	CNV	Conc	Excl.	Notes	Date/Time	Cal Curve
1	30	0	0,000	0	0,0000		*****	29.11.2004 16:03:27	ssmtc30.cal

